Synthesen

von

Terpen-Oxyden.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Basel

vorgelegt von

Paul Schlochoff
aus **Lublinitz** (Oberschlesien).

Breslau 1906.
Druck der Breslauer Genossenschaft-Buchdruckerei, e. G. m. b. H.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Nietzki und Dr. H. Rupe.

Basel, 26. Februar 1906.

Prof. Dr. K. VonderMühll,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Nietzki, für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, und Herrn Professor Dr. Rupe für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets behülflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüten, Früchten und Blättern, ölartige Substanzen, welchen sie ihren spezifischen Duft oder Geruch verdanken, und die man aus ihnen durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. In diesen sogenannten flüchtigen oder ätherischen Ölen kommen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$, die Terpene vor; daneben finden sich auch sauerstoffhaltige Verbindungen, die sich von den Terpenen durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen oder auch gar nicht trennen lassen. Deshalb wurden zuerst derartige Gemenge für chemische Individuen gehalten und mit selbständigem Namen belegt.

Die Möglichkeit einer wirklichen Systematik dieser Substanzen gegeben zu haben, ist das Verdienst O. Wallachs, der die Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Terpene mittelst einer großen Anzahl von Experimentaluntersuchungen zu seiner Aufgabe machte.

Zu den interessantesten Entdeckungen Wallachs und seiner Mitarbeiter auf dem Gebiete der Terpenchemie gehört wohl unstreitig die des Cineols und der durch Oxydation daraus entstehenden Cineolsäure.

Das Cineol, eines der verbreitetsten sauerstoffhaltigen Terpenderivate, bildet den Hauptbestandteil des Oleum cinae, des ätherischen Öles von Artemisia cina, einer Komposite,

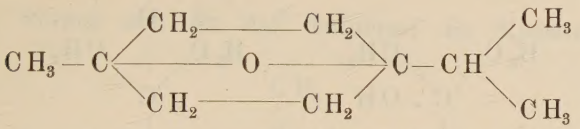
deren ungeöffnete Blütenköpfchen als Wurmsamen im Handel sind und etwa 3% ätherisches Öl (neben Santonin und Betain) enthalten. Außer im Oleum cinae, woher auch sein Name stammt, findet sich Cineol als der sauerstoffhaltige Teil einiger Maleleucaarten, des sogenannten Cajaputols, welches, wie Wallach[1]) nachwies, mit dem Cineol identisch ist. Später konstatierte Weber[2]) die Anwesenheit von Cineol im Rosmarinöl. Auch konnte Cineol im Öl von Eucalyptus globulus von E. Jahns[3]) und in dem von Eucalyptus amygdalina,[4]) sowie im Lorbeerblätteröl,[5]) im Lorbeerenöl,[6]) im Salbeiöl[7]) von Wallach und Gildemeister nachgewiesen werden. Das Cineol kommt ferner vor im Chekenblätteröl, im Spicköl, im weißen Zimmtöl und im Öl der Zittwerwurzel.

Zuerst gelang es Wallach und Brass[8]), aus dem rohen Oleum cinae reines Cineol darzustellen und als chemisches Individuum von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ zu erkennen. Sie unternahmen es auch, die Art des darin enthaltenen Sauerstoffatoms aufzuklären. Beim Kochen von Cineol in Xylol mit metallischem Natrium findet keine Einwirkung statt, ebensowenig beim Erhitzen von Cineol, Natriumäthylat und Jodäthyl zu gleichen Äquivalenten auf 170°. Phosphorpentachlorid und Benzoylchlorid greifen Cineol in der Kälte nicht an. Erwärmt man dagegen gleiche Molekeln von Cineol und Benzoyltrichlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so entsteht Benzoesäure und der Kohlenwasserstoff Cynen, $C_{10}H_{16}$.

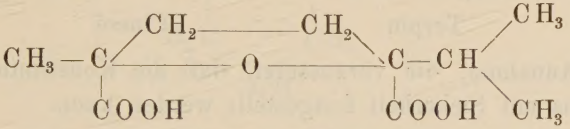
Alle diese Reaktionen lassen erkennen, daß im Cineol kein Hydroxyl enthalten sein kann. Ebensowenig kann

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 225. 314 [1884].
[2]) Weber, Ann. d. Chem. 238, 90 [1887].
[3]) Jahns, Ber. 17, 2941 [1884].
[4]) Wallach u. Gildemeister, Ann. d. Chem. 246, 278 [1888].
[5]) „ „ „ „ „ 252, 95 [1889].
[6]) „ „ „ „ „ 252, 97 [1889].
[7]) „ „ „ „ „ 252, 103 [1889].
[8]) Wallach u. Brass, Ann. d. Chem. 225, 291.

das Sauerstoffatom doppelt an Kohlenstoff gebunden sein; denn weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin tritt das Cineol in Reaktion. Diese negativen Resultate beweisen zur Genüge, daß das Sauerstoffatom in äthylenoxydartiger Verkettung sich befindet. Daher wurde dem Cineol anfänglich von seinem Entdecker die Formel:



zuerteilt und der daraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehenden Cineolsäure die Formel:



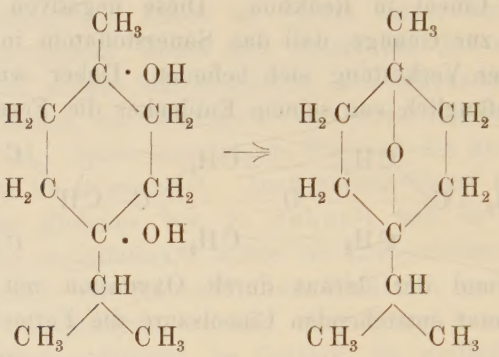
Der Übergang des Cineols in die Säure verläuft außerordentlich glatt und beträgt die Ausbeute an reiner Säure etwa 45% vom Gewicht des angewandten Cineols.

Die Oxydation geschieht am besten unter Anwendung eines Überschusses von Cineol und bei Wasserbadtemperatur mit einer Auflösung von Kal. permang. in Wasser. Neben der Cineolsäure bildet sich hierbei noch Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Das Cineol steht in allernächster genetischer Beziehung zum Terpin, Terpineol etc.; denn beim Kochen von Terpinhydrat mit verdünnten Säuren entsteht neben Terpinen und Terpineol auch Cineol. Ebenso geht Terpineol mit verdünnter Phosphorsäure oder Oxalsäure in der Hitze teilweise in Cineol über.

Mit alkoholischer Schwefelsäure liefert Cineol Terpinen und Terpinolen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Terpinhydrat, Terpineol und Cineol, ebenso von Bromwasserstoff auf Terpin und Wurmsamenöl und von Jodwasserstoff auf Cineol, Terpinhydrat und Terpineol bildet sich das gleiche Dipentendichlor- resp. dibrom resp. dijod-hydrat,

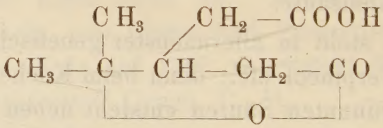
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$, $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$. Man fasste daher das Cineol als das Anhydrid des Terpins auf,



Terpin Cineol

eine Annahme, die voraussetzt, daß die Konstitution des Terpins mit Sicherheit festgestellt werden kann.

Als im Jahre 1893 Wallach die Oxydationsprodukte des Terpineols zu untersuchen begann, gelangte er zu Körpern, deren Verhalten sich nicht ohne Zwang mit der bisher angenommenen Konstitution des Terpineols in Einklang bringen ließ. Neuere eingehende Arbeiten über die Oxydationsprodukte des Terpineols[1]) zeigen, daß das letzte derselben Terpenylsäure ist, deren Formel von Wallach[2]) als:



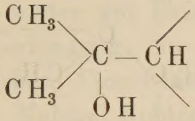
angenommen, und von Schryver[3]) und von Fittig und

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 275, 150 u. 153 [1893].
„ Ber. 28, 1773 [1895].
„ Ann. d. Chem. 277, 118 [1893].
Tiemann und Semmler, Ber. 28, 1778 [1895].
Tiemann und R. Schmidt, Ber. 28, 1781 [1895].
Wallach, Ann. d. Chem. 291, 342 [1896].

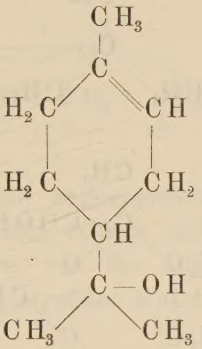
[2]) „ „ „ „ 259, 322 [1890].

[3]) L. B. Schryver, Journ. Chem. Soc. 63, 1327 [1893].

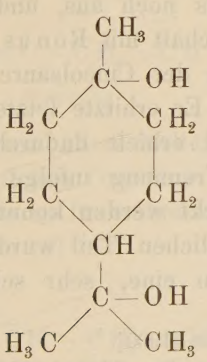
Wolff[1]) bestätigt wurde, dies setzt aber die Atomkombination:



voraus, woraus sich für das Terpineol die Konstitution ergibt:

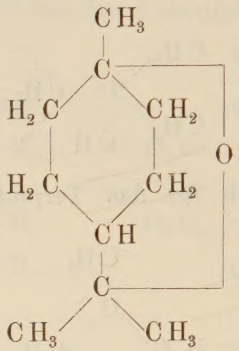


Nachdem nun so in bezug auf die Konstitution des Terpineols und folglich auch auf die von Terpin, Terpinolen, Limonen, Pinol usw. festgestellt war, daß diese ein Hydroxyl in der Isopropylgruppe besitzen, änderte Wallach auch die Cineol-Formel in diesem Sinne um. So kommt beispielsweise dem Terpin die Formel zu:

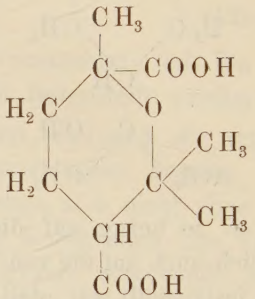


[1]) Fittig und Wolff, Ann. d. Chem. 288, 176 [1895].

dann ist aber auch Cineol:



folglich Cineolsäure:



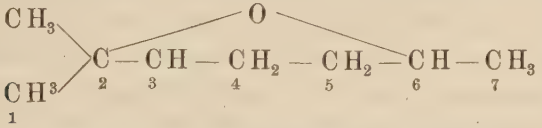
Da somit an der Richtigkeit der von Wallach angenommenen Konstitutionsformel der Cineolsäure kaum gezweifelt werden konnte, so stand doch der direkte experimentelle Beweis noch aus, und war es H. Rupe[1]) zum Teil in Gemeinschaft mit Ronus, welcher ihn durch eingehendes Studium der Cineolsäure sowie ihre Abbauprodukte erbrachte. Er erhitzte letztere mit Wasser unter Druck auf 160° und erhielt dadurch ein Gemenge von Substanzen, deren Trennung infolge ihrer verschiedenen Ätherlöslichkeit bewirkt werden konnte.

Aus dem ätherlöslichen Teil wurden zwei einbasische Säuren isoliert, deren eine, sehr schön kristallisierende,

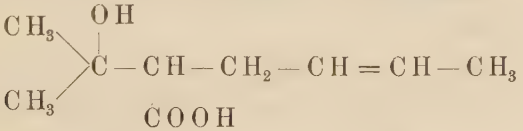
[1]) Rupe, Ber. 33, 1129 [1900].
Rupe und Ronus, Ber. 33, 3541 [1900].
„ „ „ Ber. 34, 2191 [1901].

mit dem Namen Cinensäure belegt wurde. Sie hat keine Doppelbindung, da sie gegen Kaliumpermanganat sehr beständig ist und geht weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid eine Verbindung ein. Sie enthält darum noch den ursprünglichen Cineol-Ring und ist nur durch Abspaltung von einer Molekel Kohlensäure aus Cineolsäure entstanden.

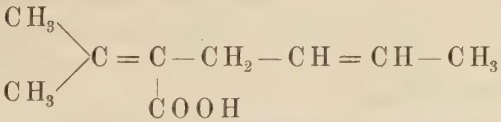
Für dieses wichtigste Abbauprodukt der Cineolsäure wurde die Formel:



als sehr wahrscheinlich angenommen. Denn bei weiterer Aufspaltung mit Wasser bildete sich aus ihr eine ungesättigte Monooxysäure, von der angenommen wurde, sie sei eine β-Oxysäure folgender Konstitution:

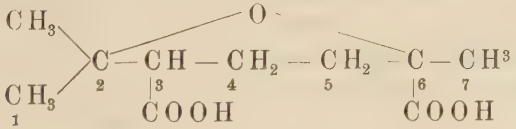


da sie beim Destillieren unter gewöhnlichem Drucke ein Molekül Wasser verlor und in eine zweifach ungesättigte Säure:



überging, während eine andere Stellung der Carboxylgruppe die Bildung einer solchen Oxysäure auszuschließen schien.

Auch konnte man es für wahrscheinlich halten, daß das am tertiären C-Atom (6)



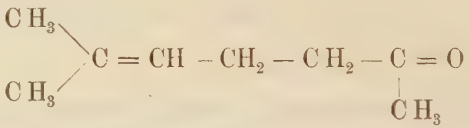
stehende Carboxyl eher abgespalten worden sei, als das am C-Atom (3).

Indessen war hiermit die Frage über die Konstitution der Cinensäure noch nicht endgültig entschieden, da auch die andere Stellung der Carboxylgruppe am C-Atom (6) möglich war.

Denn wenn bei der Öffnung des Oxydringes z. B. eine ε-Oxysäure entstände, in welcher das Hydroxyl an einem tertiären C-Atom steht, so braucht bei der weiteren Abspaltung von Wasser nicht notwendigerweise ein Lakton sich zu bilden, wie zuerst angenommen wurde, sondern es konnte ebensogut eine neue Doppelbindung zwischen den C-Atomen (1, 2) oder (2, 3) zustande kommen.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde mir von Herrn Professor H. Rupe die Aufgabe gestellt, eine Synthese der Cinensäure auszuführen.

Das geeignetste Ausgangsmaterial hierfür war das Methylheptenon.



Dieses Keton kommt in der Natur in vielen ätherischen Ölen vor und wurde von Wallach als Abbauprodukt der Cineolsäure entdeckt. Seine Konstitution ist dank der schönen Arbeiten von Bouveault[1]) und von Verley[2]), die es synthetisch darstellten, völlig sicher.

Das Methylheptenon wurde zunächst durch Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung in einen gesättigten Keto-Alkohol verwandelt.

Dieser Keto-Alkohol wird bereits von Verley[3]) erwähnt, welcher ihn, wie im experimentellen Teil gezeigt, durch

[1]) Bouveault, Compt. reud. 122, 1423.

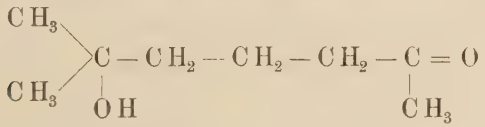
[2]) Verley, Bull. soc. chim. (3) 17, 191.

[3]) „ „ „ „ (3) 17, 184 [1897].

Schütteln von Methylheptenon mit verdünnter Schwefelsäure erhielt. Es bildet sich hierbei eine in der sauren Flüssigkeit lösliche Sulfosäure, welche mit Natronlauge zersetzt den Keto-Alkohol liefert. Indessen sind die von Verley erhaltenen Resultate wenig befriedigend. Verley beschreibt den Körper als sehr unbeständig, indem er beim Versuche ihn zu destillieren, mit Begierde Wasser abspaltet und in ein cyklisches Oxyd übergeht. Nur ein einziges Mal, so schreibt er, wäre es ihm überhaupt gelungen, den Keto-Alkohol wirklich zu fassen, und auch da nur in schlechter Ausbeute.

Es war daher nötig, die Methode Verleys, die ich im Prinzip beibehielt, einer Durcharbeitung zu unterwerfen und gelang es mir auch durch sorgfältiges Studium der einzelnen Reaktionsphasen den Keto-Alkohol in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit zu erhalten.

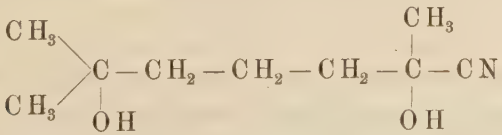
Der Keto-Alkohol hat folgende Konstitution:



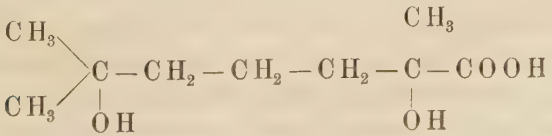
Es ist also ein

β - Oxy - ζ - keto - β methyl - heptan.

Aus diesem Methyl-heptanonol sollte nun durch Anlagerung von Blausäure ein Dioxynitril:

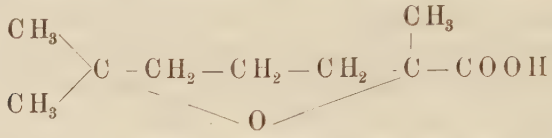


und durch Verseifung desselben eine Dioxysäure:



entstehen.

Aus dieser durch Wasserentziehung endlich eine Cinensäure folgender Konstitution:

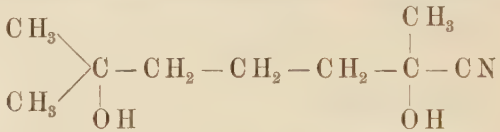


War die alte Formel der Cinensäure richtig, so wäre das also eine ihr isomere neue Verbindung.

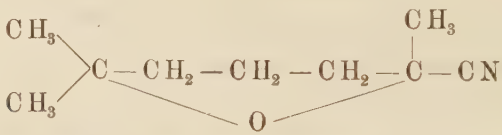
In diesem letzteren Falle hätte dann versucht werden müssen, an die Doppelbindung im Methylheptenon Blausäure anzulagern, um so zur Cinensäure zu gelangen.

Die Anlagerung der Blausäure an den Keto-Alkohol vollzieht sich nicht leicht und war es nötig, ihn mit wasserfreier Säure im Einschmelzrohr längere Zeit auf 80° zu erwärmen, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten.

Das so erhaltene Nitril war, wie die Analyse zeigte, nicht das Nitril der theoretisch zu erwartenden Dioxysäure:



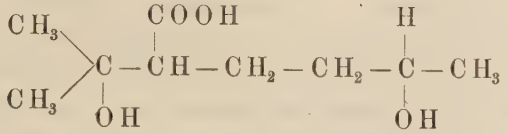
sondern schon das Citril der Cinensäure:



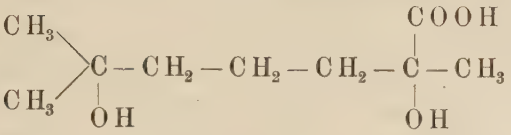
Beim Behandeln mit alkoholischem Kali geht es zum Teil in das Säureamid über; Nitril und Amid geben beim Verseifen mit konzentrierter Natronlauge eine Säure, die sich als durchaus identisch erwies mit der von Rupe und Ronus aus Cineolsäure erhaltenen „natürlichen“ Cinensäure.

Bemerkenswert ist, daß hier die Neigung zur Bildung des Oxydringes eine so große ist, daß das Nitril der oben genannten Dioxysäure, das hier zuerst hätte entstehen sollen, gar nicht gefaßt werden konnte, sondern daß sofort unter Wasserabspaltung Cinensäurenitril sich bildete.

Diese Dioxysäure wurde von Rupe und Ronus unter den Spaltungsprodukten der Cineolsäure aufgefunden und Cinogensäure genannt. Ihre Konstitutionsformel ist also nicht, wie früher angenommen:



sondern:

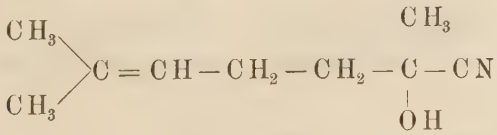


Sie wird als ein Körper beschrieben, der sehr leicht Wasser abspaltet und sogar beim Destillieren unter vermindertem Druck erhält man zum größten Teil die in der Vorlage sofort erstarrende Cinensäure. Wegen dieses sich äußerst glatt vollziehenden Ringschlusses wurde sie „Cinogensäure“ genannt.

Durch die neue Formel, in der das zweite Hydroxyl in der ε-Stellung zum Carboxyl sich befindet, wird die eigentümliche Tatsache noch besser verständlich, daß die Säure „Cinensäure“ liefert und nicht ein Lakton.

Beim Erhitzen der Cineolsäure mit Wasser unter Druck wird also das am tertiären C-Atom (6) stehende Carboxyl, wie zuerst angenommen wurde, nicht entfernt, sondern das am C-Atom (3) sich befindende.

Es war naheliegend, zu versuchen, auch an Methylheptenon Cyanwasserstoff anzulagern, um auf diese Weise zu einer ungesättigten α-Oxysäure folgender Konstitution zu gelangen:



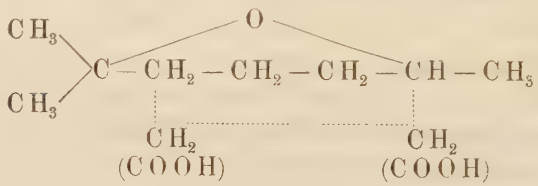
die beim Kochen mit Schwefelsäure direkt hätte Cinensäure ergeben können.

Behandelt man Methylheptenon in der oben geschilderten Weise mit Blausäure, so erhält man ein stickstoffhaltiges Öl, das beim Kochen mit Natronlauge oder alkoholischem Kali immer kleine Mengen Cinensäure liefert, beim Versuche aber, daraus das Nitril herauszudestillieren, stets das unveränderte Keton quantitativ regeneriert. Aus diesen Versuchen geht also soviel hervor, daß hier ein unbeständiges Nitril in kleiner Menge entsteht.

Es sei noch erwähnt, daß ich auch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Cinensäure untersucht habe. Es entstehen hierbei verschiedene neue Spaltungsprodukte, von denen das eine einen schön kristallisierenden Körper darstellt, dessen Analysen auf ein Cinensäureanhydrid stimmen. Der Körper zeigt die Eigenschaften eines Laktons. Seine Untersuchung wird fortgesetzt.

Nachdem so durch die Synthese der Cinensäure die Konstitution dieses Körpers sichergestellt war, erschien es auch interessant und wünschenswert, die einfachste Stammsubstanz des Cineols kennen zu lernen.

Als diese kann man die Verbindung:



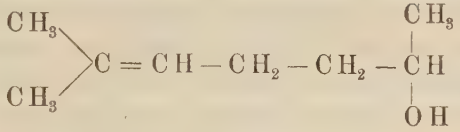
auffassen.

Durch die punktierten Linien sind die beiden CH_2— und die beiden Carboxylgruppen wiedergegeben, durch welche daraus Cineol bezw. Cineolsäure wird.

Dieses Oxyd ist bereits von Wallach[1]) dargestellt worden. Er erhielt es durch Kochen des aus dem Methyl-

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 275, 171.

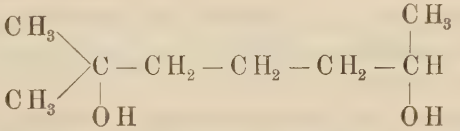
heptenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol hergestellten Methylheptenols:



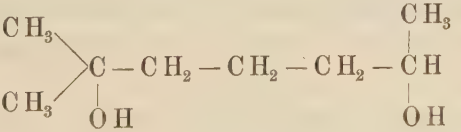
mit verdünnter Schwefelsäure.

Ich gelangte zu diesem Oxyd oder „Cinen“, wie man es wohl nennen kann, auf etwas anderem Wege.

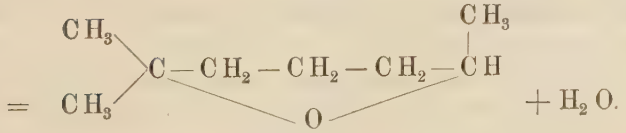
Auch ich ging vom Methylheptenol aus. Dieser ungesättigte Alkohol wurde zunächst mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei die Elemente des Wassers an die Doppelbindung angelagert werden. Intermediär ist die Bildung einer Sulfosäure anzunehmen, welche dann bei vorsichtigem Zersetzen mit Natronlauge ein Glycol folgender Konstitution liefert:



also ein 2-Methyl-heptan — 2, 6 — diol. Dieser Körper, ein dickes, zähflüssiges, wasserhelles Öl, wurde der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure von 25% im Dampfstrom ausgesetzt; hierbei bildet sich unter Abspaltung von Wasser das Oxyd, welches mit Wasserdampf leicht flüchtig ist.



Glycol.



Oxyd.

Das Oxyd gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt ein kristallinisches Additionsprodukt, das jedoch nur bei Gegenwart von überschüssigem Bromwasserstoff beständig ist, an der Luft sofort sich zersetzt und deshalb leider nicht analysiert werden konnte. Bei der Addition von Bromwasserstoff findet keinerlei Aufspaltung statt, da das Oxyd aus der Halogenwasserstoff-Verbindung durch Zersetzen mit Wasser unverändert zurückerhalten wird.

Es liegt hier also zweifellos eine jener interessanten Oxoniumverbindungen vor, auf die Wallach und Brass[1]) (Cineol-Bromwasserstoff-Additionsprodukt) und dann Collie und Tickle[2]) hingewiesen haben, und welche A. Baeyer[3]) zwei Jahre später in einer durch zahlreiches experimentelles Material gestützten Arbeit behandelt.

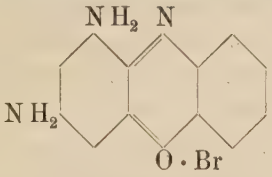
Die von den genannten Autoren aufgestellte Oxoniumtheorie nimmt an, daß der Sauerstoff ebenso zwei- als vierwertig auftritt, wie der Stickstoff im Ammoniak drei-, und in den Ammoniumsalzen fünfwertig. Allerdings ist man noch nicht imstande gewesen, ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Trimethyloxoniumhydroxyd oder eine analoge Substanz darzustellen, und darauf hinzielende Versuche haben auch nur ein negatives Resultat ergeben. So ist Jodmethyl auf die kräftigste Sauerstoffbase, das Dimethylpyron, auch bei langem Stehen ohne Einwirkung, und Dimethylsulfat liefert damit zwar einen gelben Sirup, der aber offenbar ein Methylsulfat des Trimethylpyrons nicht enthält, da er mit Ammoniak eine Base liefert, von Kali dagegen unter Rotfärbung zersetzt wird.

Indessen hat namentlich Kehrmann[4]) eine Klasse der von ihm untersuchten komplizierten Verbindungen durch die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs zu erklären

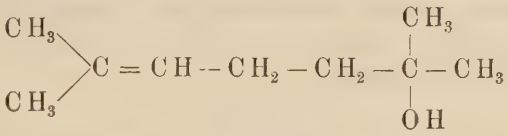
---

[1]) Wallach und Bras, Ann. d. Chem. 225, 291.
[2]) Collie und Tickle, Chem. soc. Tr. 75, 710 [1899].
[3]) A. Baeyer, Ber. 34, 2679 [1901].
[4]) Kehrmann, Ber. 32, 2601 [1899].

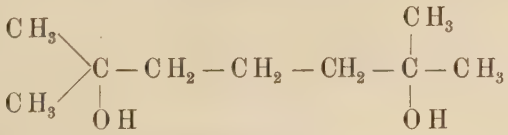
versucht, indem er z. B. das Diaminophenazoxoniumbromid folgendermaßen formuliert:



In der Hoffnung, daß ein höheres Homologes des oben beschriebenen Cinens vielleicht eine beständigere Oxoniumverbindung liefern könnte, stellte ich ein solches dar, ausgehend von dem schon von Barbier[1]) beschriebenen Dimethylheptenol:

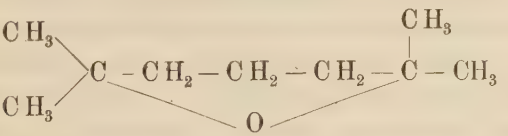


das ich durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in das prächtig kristallisierende Glycol:



verwandelte.

Das Glycol liefert, in eisgekühlte 70% Schwefelsäure eingetragen — diese Methode hatte sich hier als die beste erwiesen — unter Wasserabspaltung das Oxyd:



welches man analog als „Methylcinen“ bezeichnen kann.

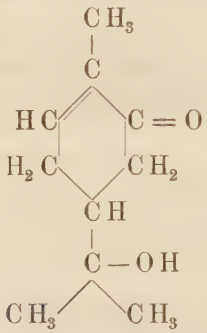
Dieses Methylcinen lieferte in der Tat mit Eisessig-Bromwasserstoff ein weit beständigeres Additionsprodukt, das gut analysiert werden konnte.

[1]) Barbier, Bull. soc. chim. (3) 21, 348 [1899].

Die Bildung dieser Oxoniumverbindung ist noch insofern bemerkenswert, da Cineol selbst durch Eisessig-Bromwasserstoff zu Dipentendihydrobromid aufgespalten wird; es ist hier zur Gewinnung des Additionsproduktes Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung von Petroläther unter sorgfältiger Eiskühlung nötig.[1])

Bei den bisher beschriebenen Oxyden war stets von Körpern mit offener Kette ausgegangen worden, und erschien es mir daher interessant, auch das Oxyd eines cyklischen Terpens darzustellen.

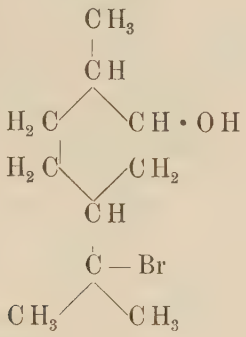
Ich ging hierbei zunächst von einem Körper aus, den ich durch Schütteln von Carvon mit 40%iger Schwefelsäure erhalten hatte. Behandelt man Carvon in der genannten Weise, so lagert sich Wasser an und es entsteht ein Oxydihydrocarvon:



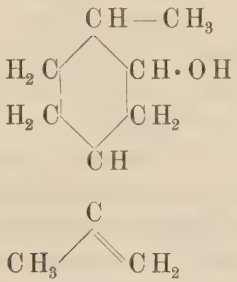
Aus diesem Körper hoffte ich durch Kochen mit Säuren vielleicht zum Keto-Cineol zu gelangen. Die Versuche wurden mit Schwefelsäure der verschiedensten Konzentration und unter verschiedenen Bedingungen, ebenso mit Phosphorsäure und Borsäure ausgeführt; es wurde jedoch, wenn überhaupt Einwirkung stattfand, entweder nur Carvacrol oder daneben noch eine kleine Menge von Carvon gebildet. Beim Reduzieren des Oxydihydrocarvons mit Natrium und Alkohol erhält man daraus ein gesättigtes Dihydroxylderivat, und dieser Körper ist zweifellos identisch mit

[1]) Wallach und Brass, Ann. d. Chem. 225, 291.

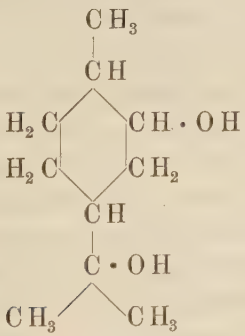
dem von Baeyer und Henrich[1]) aus dem Bromwasserstoff-Additionsprodukte:



des Dihydrocarveols:



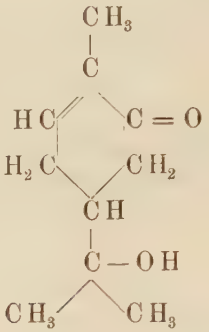
dargestellten Dihydrocarveolglycol:



(durch Behandeln des Bromides mit Silberacetat usw.),

[1]) Baeyer und Henrich, Ber. 28, 1589 [1895].

sodaß dem Oxydihydrocarvon die Formel eines 8-Oxy-8,9-dihydro-carvones:



zukommt.

Sein optisches Drehungsvermögen, in alkoholischer Lösung bestimmt, beträgt + 43,06°. Da die spezifische Drehung des Carvons im Mittel zirka + 61° beträgt,[1]) die Lösungen in Alkohol meistens etwas stärker drehen als die Körper ohne Lösungsmittel, so sieht man, daß das Drehungsvermögen des Carvons sehr vermindert wurde dadurch, daß die das asymmetrische Kohlenstoffatom zunächst beeinflussende Doppelbindung aufgehoben worden ist.

Das oben formulierte Dihydrocarveolglycol oder Dioxyterpan, wie A. Baeyer es nennt, wurde außer durch Reduktion des Oxydihydrocarvons noch erhalten durch Schütteln von Dihydrocarveol mit verdünnter Schwefelsäure.

Schüttelt man Dihydrocarveol mit Schwefelsäure, so entsteht, je nach den Bedingungen, das schon von Baeyer und Henrich aus Dihydrocarveolhydrobromid und von mir durch Reduktion von 8-Oxydihydrocarvon dargestellte Dioxyterpan vom Schmz. 112—113°, oder aber mit diesem zusammen in kleinerer Menge, ein neues Glycol, das sich von dem schon bekannten durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen unterscheidet.

Es liegt hier zweifellos ein Fall von geometrischer Isomerie vor; das eine Glycol gehört der cis-, das andere

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. 554.

der trans-Form an. Bei der Reduktion des Oxydihydrocarvons zum Glycol wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet; es entsteht dabei aber nur das eine der möglichen Isomeren, die hochschmelzende Form. Beim Schütteln des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure wird dagegen kein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr eingeführt; hier aber bilden sich unter Umständen zwei Isomere nebeneinander. Welchem der beiden Glycole die cis- und welchem die trans-Form zukommt, konnte vorläufig noch nicht festgestellt werden. Es möge deshalb die hochschmelzende (Baeyersche) Modifikation als α-, die neue, niedriger schmelzende als β-Verbindung bezeichnet werden.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Zahlen:

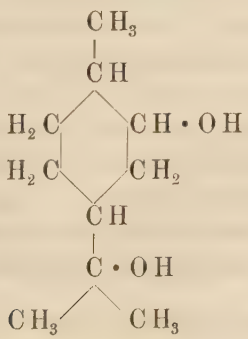
α-Verbindung = + 20,55°
β-Verbindung = + 12,61°.

Beide Glycole, in welchen keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, drehen also bedeutend schwächer als Carvon und Oxydihydrocarvon.

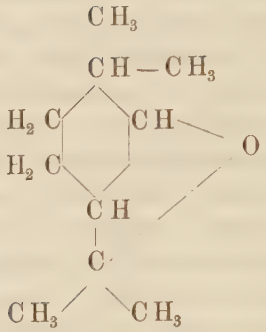
Die Darstellungsweise der Dioxyterpane habe ich ausgearbeitet, da ich aus ihnen ein Oxyd zu erhalten hoffte. In der Tat gelang es durch Einwirkung kochender 25% Schwefelsäure aus den beiden Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser abzuspalten und so zu einem dem Cineol isomeren Oxyd zu gelangen, das man als Dihydropinol auffassen kann.

Die Bildungsformel ist folgende:

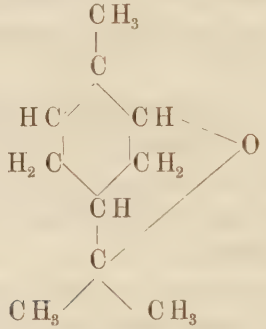
Dioxyterpan:



gibt Dihydro-Pinol:



Dem Pinol kommt die Formel zu:



Das Pinol wurde schon im Jahre 1851 von Sobrero[1]) durch Kochen des von ihm entdeckten „Terpentinöloxydhydrats“ mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ohne daß es ihm indessen möglich gewesen wäre, sich ein Bild seiner Zusammensetzung zu machen. Sobrero fand, daß das feuchte Terpentinöl unter dem Einflusse des Lichtes rasch Sauerstoff absorbiert. Es bildet sich eine kristallinische Verbindung, deren Zusammensetzung sich durch keine der Formeln ausdrücken ließ, die den damals bekannten Terpentinölhydraten zukamen. Um diesen Körper zu erhalten, gibt Sobrero folgendes Verfahren an.

Man stürzt über Wasser einen damit gefüllten Ballon um und füllt ihn zu vier Fünfteilen mit Sauerstoff. Dann bringt man eine hinreichende Quantität Terpentinöl hinein,

[1]) Sobrero, Ann. d. Chem. u. Pharm. 80, 106 [1851].

sodaß dieses eine etwa $^1/_2$ Zentimeter hohe Schicht in dem Ballon bildet. Man setzt den so vorgerichteten Apparat der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes aus. Bald sieht man auf der inneren Fläche des Ballons, welche nicht durch das Wasser berührt wird, sich eine kristallinische Substanz bilden in Form kleiner prismatischer Nadeln, deren Volum merklich zunimmt und die in einigen Tagen einen Zentimeter und darüber lang werden. Zu gleicher Zeit steigt die Flüssigkeit in dem Ballon, der sich vollkommen anfüllen würde, wenn man nicht zur Vorsicht eine Vorrichtung anbrächte, durch welche die Luft in dem Maße, als die Absorption vor sich geht, eindringen kann. Richtet man mehrere Ballons in der beschriebenen Weise vor, so kann man eine ziemliche Quantität der kristallinischen Substanz erhalten. Sie ist in reinem Zustande geruchlos, löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Aus der siedenden, wässrigen Lösung kristallisiert sie in langen, sternförmig gruppierten Prismen. Sie zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und gibt ein flüchtiges Produkt von starkem Geruch, der an den des Terpentinöls und Kampfers erinnert. Über dieses „flüchtige Öl“ macht Sobrero keine weiteren Angaben.

Die kristallisierte Substanz, die er Terpentinöloxydhydrat nennt, wird analysiert.

Er findet:

$$C = 70{,}58\%$$
$$H = 10{,}58\%$$
$$O = 18{,}84\%.$$

Aus diesen Zahlen stellt er die Formel:

$$C_{20}H_{16}O_2 + 2\,OH$$

auf.

Die Konstitution dieser beiden von Sobrero entdeckten Körper erschlossen zu haben, ist das Verdienst O. Wallachs und Georg Wagners.

Bei seinen Versuchen, das Pinennitrosochlorid darzustellen, machte Wallach[1]) die Bemerkung, daß die Aus-

[1]) Wallach u. Alex Otto, Ann. 253, 249–267 [1889].

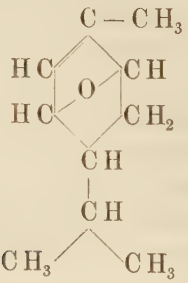
beute an diesem Körper durch ein gleichzeitig gebildetes Nebenprodukt sehr verschlechtert werde. Er untersuchte die Substanz und fand, daß sie wesentlich ein Gemenge von Cyneol und einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vorstellt. Dieser letztere, mit dem Kampfer isomere Körper wurde von ihm, infolge seiner Bildung aus Pinen als „Pinol“ bezeichnet. Bromwasserstoff, so fand Wallach, wird von Pinol in trockenem sowohl wie in feuchten Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Das entstehende Additionsprodukt setzte sich mit Alkali als auch mit Wasser um gemäß der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O \cdot HBr + HOH = C_{10}H_{16}O \cdot HOH + HBr.$$

Dieses Pinolhydrat löst sich in etwa 30 Teilen Wasser bei 15°, leichter in Alkohol und kristallisiert je nach dem Lösungsmittel in Plättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Wird eine wässrige Lösung von Pinolhydrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt, so tritt sofort Trübung ein, die durch Abscheidung eines Öles bedingt wird. Dieses Öl erwies sich als chemisch reines Pinol. Dieses sowie das Pinolhydrat waren identisch mit den oben beschriebenen von Sobrero durch Oxydation des Terpentinöls erhaltenen Körpern.

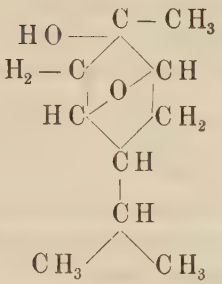
Eine Konstitutionsformel für das Pinol, die mit den experimentellen Ergebnissen am besten in Einklang zu bringen war, wurde im Jahre 1891 von Wallach[1]) angenommen.

Er formuliert das Pinol:

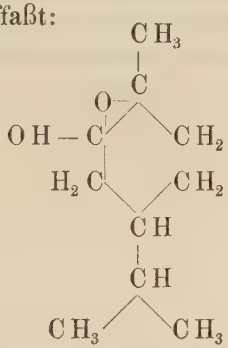


[1]) Wallach, Ber. 24, 1552 [1891].

und Pinolhydrat:

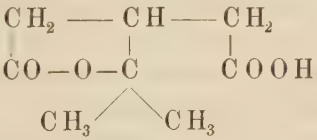


während Georg Wagner[1]) im selben Jahre das Pinolhydrat folgendermaßen auffaßt:



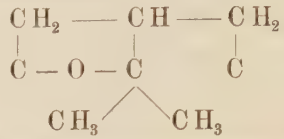
Im Jahre 1894 publizierte G. Wagner[2]) eine Arbeit über Pinen und Pinol, in der er nachweist, daß letzteres bei gemäßigter Oxydation neben wenig Terebinsäure als Hauptprodukt Terpenylsäure liefert. Diese wichtige Tatsache, das heißt die Entstehung der Terpenylsäure aus Pinol unter äußerst gemäßigten Oxydationsbedingungen, bei welchen noch nie Umlagerungen wahrgenommen worden sind, gibt das Mittel, die Konstitution des Pinols zu bestimmen.

Schryver[3]) hatte nämlich nachgewiesen, daß die Terpenylsäure das Lakton der Oxyisopropylglutarsäure von der Struktur:



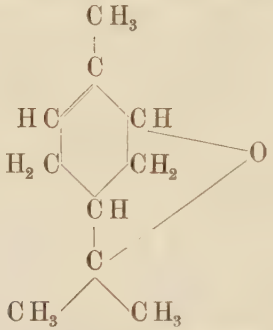
[1]) G. Wagner, Ber. 24, 2189 [1891].
[2]) „ „ „ 27, 1644 [1894].
[3]) Schryver, Chem. Soc. [1893] 1327.

ist. Da nun diese Säure aus Pinol entsteht, ist man berechtigt, die Atomgruppe:



im Pinol fertig gebildet vorauszusetzen, und zwar mit umso größerem Recht, als das Pinol den scharfausgeprägten Charakter eines γ-Oxyds hat.

Es bleibt dann nur noch die Frage zu erörtern, auf welche Weise mit dieser Gruppe der Rest $-C-CH_3$ verknüpft ist. Von zwei möglichen Formeln nimmt Wagner folgende als richtig an:



Zur selben Zeit gelangt O. Wallach[1]) auf Grund weiterer Arbeiten zur gleichen Konstitutionsformel.

Die Gewinnung des analysenreinen Dihydropinols aus dem Dioxyterpan war nicht leicht. Behandelt man Dioxyterpan in der im experimentellen Teil gezeigten Weise mit kochender 25%iger Schwefelsäure, so gewinnt man ein Produkt, das ein Gemenge von Dihydropinol, Terpen-Kohlenwasserstoffen, Dihydrocarveol und Cynol bildet.

20 g Glycol ergaben beispielsweise ein Produkt, das bei der Destillation unter 8 mm Druck folgende Fraktionen enthielt:

60—80° = 7 g, enthält die Hauptmenge des Oxyds.
80—100° = 3,1 g, Mischfraktion.
100—106° = 3,6 g, ist Dihydrocarveol.

[1]) O. Wallach, Ann. 281, 147—166.
„ „ Ber. 28, 2708 [1895].

Fraktion 80—100° wurde zwecks Gewinnung des niedrig siedenden Anteils noch einmal durchdestilliert. Zur Entfernung der Terpenkohlenwasserstoffe, von denen ich annahm, sie beständen hauptsächlich aus Terpinen, dem gegen Schwefelsäure beständigsten Terpen, wurden die niedrigst siedenden Anteile längere Zeit mit viel Chromsäure-Lösung (Beckmannscher Mischung) geschüttelt. Terpinen durch das Nitrosit nachzuweisen, war mir allerdings nicht gelungen, denn nach „Baeyer" wird dieser Kohlenwasserstoff durch Chromsäure vollständig zerstört. Das so erhaltene Öl reagierte aber noch lebhaft mit Permanganat, sodaß ich es vorzog, das Rohprodukt mit eiskalter Permanganatlösung so lange zu schütteln, bis das Reagenz nicht mehr entfärbt wurde.

Die auf solche Weise erhaltene Substanz destillierte noch nicht ganz konstant und enthielt noch, wie die Analyse zeigte, einen Kohlenwasserstoff, der nur Cyneol sein konnte. Ich versuchte das Oxyd mit Hülfe eines Bromwasserstoff-Additionsproduktes (Oxoniumsalz) zu reinigen; es entstanden jedoch beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff in Petroläther nur rote Öle. Augenscheinlich wird also das Oxyd aufgespalten.

Die Reindarstellung des Oxyds gelang schließlich vermittelst des Ferricyanwasserstoff-Additionsproduktes. Die Verbindung, nach der vortrefflichen Methode von Baeyer und Villiger[1]) hergestellt, liefert beim Zersetzen mit Sodalösung — die analoge Cineol-Verbindung wird nach Baeyer und Villiger bereits durch Wasser zersetzt — das Dihydropinol in analysenreiner Form. Auf solche Art gereinigt destilliert das Oxyd fast vollständig unter 9 mm Druck bei $58^1/_4$—$58^3/_4{}^0$.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab eine Ablenkung von $[\alpha]\ D_{20} + 34{,}97^0$.

Man sieht, daß der Satz, daß durch eine Ringbildung das optische Drehungsvermögen im allgemeinen erhöht wird, auch für die Oxyd-Bildung zutrifft, indem das Dihydropinol bedeutend stärker dreht, als die beiden Dioxyterpane.

[1]) Baeyer und Villiger, Ber. 34, 2690 [1901].

Experimenteller Teil.

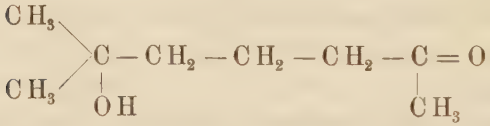
I. Synthese der Cinensäure.

Ausgangsmaterial.

Das als Ausgangsmaterial dienende Methylheptenon war technisches, von Schimmel & Co. bezogenes. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche bei einmaliger Redestillation sogleich farblos wird und bis auf einen sehr geringen Rückstand unter gewöhnlichem Druck konstant bei 172—173° übergeht. Bei 14 mm Druck kocht es bei 61°. Dieselben Siedepunkte zeigte auch von mir aus Citral für die ersten Versuche hergestelltes Methylheptenon.

Methyl-heptanonol.

(β-Oxy-ζ-Keto-β-methyl-heptan).



Dieser Keto-Alkohol wird bereits von Verley[1]) erwähnt. Genannter Forscher stellte ihn dar durch Schütteln von Methylheptenon mit Schwefelsäure von 40% und 50% und erhielt ihn bei der fraktionierten Destillation des aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch durch Äther extrahierten Öles als eine unter 23 mm Druck bei 124° siedende Flüssigkeit.

Indessen hat Verley diesen Körper nur ein einziges Mal rein erhalten. In den anderen Fällen bildete sich immer ein cyklisches Oxyd. Außerdem ist die Ausbeute recht unbefriedigend.

[1]) Verley, Bull. soc. chim. [3] 17, 184 [1897.]

Die Methode Verleys wurde daher einer gründlichen Revision unterzogen und waren bei den zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuchen folgende Punkte zu berücksichtigen:

Die richtige Wahl der Konzentration der Schwefelsäure, die Dauer ihrer Einwirkung auf das Keton und die für die Zersetzung der Sulfosäure günstigste Temperatur. Diese Fragen wurden durch eine längere Versuchsreihe gelöst und gelang es schließlich, den Keto-Alkohol in guter Ausbeute und Reinheit zu gewinnen.

Zu seiner Darstellung verfährt man wie folgt:

30 g Methylheptenon werden mit 300 g Schwefelsäure von 35% vier bis sechs Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich rot und nimmt einen an Oenanthol erinnernden Geruch an. Nach längstens sechs Stunden (es kommt hierbei auf die Temperatur an) ist das Methylheptenon bis auf wenig Öl und Harz gelöst. Man läßt im Scheidetrichter sich klären und filtriert dann die saure Flüssigkeit vom Ungelösten durch ein angefeuchtetes Filterchen ab. Schließlich neutralisiert man mit Natronlauge unter sorgfältiger Eiskühlung (wenn man nicht gut kühlt, bildet sich das von Verley erwähnte zyklische Oxyd), wodurch die in der sauren Flüssigkeit gelöste Sulfosäure zersetzt wird. Das sich abscheidende gelbliche Öl wird ausgeäthert, der Äther über Pottasche getrocknet. Schließlich wird bei möglichst gutem Vakuum destilliert. Ein gutes Vakuum ist bei der Destillation unbedingt nötig, weil sonst leicht Zersetzung eintritt. Der Keto-Alkohol zeigt folgende Siedepunkte: unter 9 mm Druck 106°, 10 mm 107—108°, 14 mm 115—117°, nach Verley 23 mm 124°.

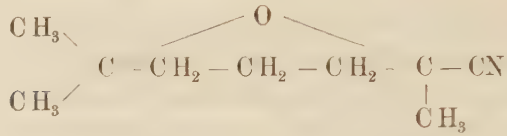
Etwas dickliches, schwach nach Rosen riechendes, farbloses Öl.

50 g Keton liefern 48 g einmal destillierten Keto-Alkohol.

Schüttelt man die Verbindung mit etwas mehr als dem doppelten Volumen Natriumbisulfit-Lösung und etwas

Alkohol-Äther-Gemisch, so löst sie sich auf. Nach einiger Zeit kristallisiert dann die Bisulfit-Verbindung aus.

Nitril der Cinensäure.



Die Anlagerung von Blausäure an den Keto-Alkohol vollzieht sich nicht leicht.

Zuerst wurde versucht, die Bisulfit-Verbindung mit Cyankalium umzusetzen. Diese Versuche verliefen völlig resultatlos und wurde das Ausgangsmaterial immer unverändert zurückgenommen.

Nicht viel besser ist das Ergebnis, wenn man den Körper nach der bequemen Methode mit Cyankalium und Salzsäure behandelt und dann wohlverschlossen stehen läßt. Nach achttägigem Stehen ist nur wenig Nitril gebildet.

Ebenso vollzieht sich die Addition nur sehr langsam und unvollständig bei längerem Stehenlassen mit wasserfreier Salzsäure.

Gute Resultate, was Ausbeute und Reinheit des Nitrils anlangt, waren schließlich zu erhalten durch Erwärmen des Keto-Alkohols mit wasserfreier Blausäure im Rohr.

Die für die Versuche nötigen größeren Mengen wasserfreier Blausäure wurden auf folgende Weise, die sich als sehr praktisch erwiesen, dargestellt.

Unter einem gut ziehenden Abzuge wurde auf einem Luftbade ein Rundkolben aus bestem Glase, etwa einen Liter haltend, montiert, der vorher mit gelbem Blutlaugensalz zu fast ein Viertel des Volumens beschickt worden war. Dieser Kolben stand in Verbindung mit einem schräg aufwärts steigenden Kugelkühler, dessen Abflußwasser ein Thermometer bespülte, um die Temperatur des Kühlwassers auf bestimmter Höhe halten zu können. Der Kühler war durch ein senkrecht absteigendes Glasrohr verbunden mit

einem Chlorcalcium enthaltenden Erlenmeyer von etwa 200 ccm, welch letzterer andererseits zu einem etwa 2 Zentimeter weiten und ½ Meter langen, schräg aufwärts gerichteten Chlorcalciumrohr führte. Dieses war von einem Kupfermantel, durch den Wasserdampf geleitet werden konnte, umgeben. Das Chlorcalciumrohr führte durch eine kurze, nach unten gebogene Glasröhre zu einem gut wirkenden Schlangenkühler, der in das sorgfältig mit Eis gekühlte Auffanggefäß, eine gut schließende Stöpfselflasche, mündete. Bei allen Teilen des Apparates ist natürlich durch guten Gummiverschluß für möglichste Dichtigkeit zu sorgen.

Jetzt wird der Entwickelungskolben mit verdünnter Schwefelsäure beschickt und die Entwicklung der Blausäure durch allmähliches Erwärmen eingeleitet. Die Säure gelangt mit Wasserdampf gemischt in den Kugelkühler, dessen Kühlwasser auf 25° gehalten wird. Bei dieser Temperatur wird der Wasserdampf kondensiert und fließt in den Kolben zurück, während die Cyanwasserstoffsäure durch das abwärts gerichtete Glasrohr in den Erlenmeyer gelangt. Dieser steht in einem Gefäß mit heißem Wasser. Hier wird also die Säure gründlich getrocknet und gleichzeitig durch die Wärme in das lange von heißem Wasserdampf umspülte Chlorcalciumrohr getrieben, wo etwa noch mitgerissene letzte Spuren von Feuchtigkeit sicher zurückgehalten werden. Die nun absolut trockene Säure gelangt in den Schlangenkühler und tropft endlich in die untergestellte Flasche.

Wenn man beim Operieren mit wasserfreier Blausäure nur stets für sorgfältige Kühlung sorgt und einen gut ziehenden Abzug zur Verfügung hat, so läßt sich recht gut mit ihr arbeiten und verliert sie bald ihre Schrecken.

Das Einschmelzen in Röhren geschah auf folgende Weise.

Das gut gesäuberte und getrocknete Einschmelzrohr wurde zunächst mit dem Keto-Alkohol mittelst eines Trichters mit langer Röhre beschickt, darauf bis auf einen engen

Kanal zum Einfüllen der leichtflüssigen Blausäure zugeschmolzen, damit das völlige Schließen nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Nun wird unter dem Abzuge, wobei Rohr und Säure eiskalt zu halten sind, die nötige Menge Cyanwasserstoff hinzugefügt, darauf das in Eis befindliche mit einem bereit gehaltenen Kork verschlossene Rohr zum Gebläse gebracht.

Während des Zuschmelzens benutzt man zweckmäßig einen kleinen praktischen Sicherheitsapparat, bestehend aus einer Nasenklemme und einem pfeifenförmigen gläsernen Respirator, der durch Schlauchleitung mit der Außenluft in Verbindung steht.

Auf diese Weise wurden 20 g Keto-Alkohol mit dem gleichen Volumen wasserfreier Blausäure in einem nicht zu engen Rohr eingeschmolzen und zunächst vor Licht geschützt zwölf Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann unter dem Abzuge etwa 24 Stunden im Wasserbade auf 80° erwärmt. Hierbei ist zu bemerken, daß man die Röhren nur etwa bis zur Hälfte ins warme Wasser eintauchen lassen darf, da sonst die Blausäure rasch unter Abscheidung brauner Massen zersetzt wird und die Ausbeute an Nitril ist eine schlechte. Läßt man aber die Röhren zur Hälfte aus dem Wasser herausragen, so tritt keine Zersetzung ein, und die Ausbeute ist gut. Nach Beendigung der Reaktion hat die Flüssigkeit, in der Wassertropfen suspendiert sind, eine gelbliche Färbung angenommen. Man öffnet die eisgekühlte Röhre unter dem Abzuge, gießt die Reaktionsflüssigkeit in einen kleinen Stehkolben und entfernt die überschüssige Blausäure durch Absaugen vermittelst der Wasserstrahlpumpe. Das rückbleibende Öl wird mit Wasserdampf destilliert, wobei nur wenig Harz zurückbleibt. Das übergetriebene Nitril wird ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert.

Das so gewonnene Cinensäurenitril ist sogleich sehr rein. Es kocht unter 9 mm Druck bei 74,5°. Die Ausbeute ist gut und beträgt bei 20 g in Arbeit genommenem Keto-

Alkohol 19 g an einmal destilliertem Produkt. Es wurde im Glaskügelchen verbrannt.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1597 g Substanz gaben 13,15 ccm N bei 14° und 741 mm.

II. 0,3145 g Substanz gaben 25,55 ccm N und 16° und 742 mm.

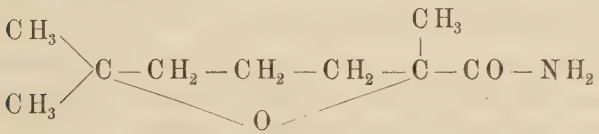
Auf $C_9H_{15}ON$ berechnet: N: 9,17%.

Gefunden: I. N: 9,39%.

II. N: 9,19%.

Das Cinensäurenitril ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, etwas kratzendem und unangenehmen Nitril-Geruch. Löslich in fast allen organischen Solventien.

Cinensäureamid.



Zur Verwandlung des Nitrils in das Amid der Cinensäure wurde wie folgt verfahren:

Gleiche Teile Cinensäurenitril, Äthylalkohol und methylalkoholisches Kali 1 : 2 werden einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird in eine Porzellanschale gegossen und das Reaktionsgemisch durch Nachspülen des Kölbchens mit Wasser etwas verdünnt. Dann wird der Alkohol durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Es scheidet sich allmählich ein gelbes Öl ab, das nach dem Erkalten zu einem Kristallkuchen erstarrt. Dieser wird auf Ton gestrichen und schließlich aus Ligroin oder verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ersteres gibt glänzende kompakte Kristalle, letzteres feine weiße Nadeln. Das Amid schmilzt bei 86—87°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1458 g Subst. gaben 10,85 ccm N. bei 15,5° und 742 mm.

II. 0,2302 g Subst. gaben 17,05 ccm N. bei 18° und 740 mm.

Auf $C_9 H_{17} O_2 N$ berechnet N: 8,20%.

I. Gefunden N: 8,45%.

II. „ N: 8,32%.

Das Cinensäureamid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, usw., ziemlich schwer in Wasser und Ligroin.

In der von dem Amid durch Filtration getrennten alkalischen Mutterlauge befindet sich noch bereits gebildete Cinensäure in Form ihres Kaliumsalzes gelöst. Die Mutterlauge wird daher noch weiter eingedampft, filtriert und nach dem Erkalten angesäuert. Auf Zusatz von etwas Ammoniumsulfat fällt die Säure in Form feiner Nadeln aus und wird am besten durch Ausäthern gewonnen.

Sie schmilzt bei 83—84° und ist dieser Schmelzpunkt identisch mit dem eines Gemisches natürlicher aus Cineolsäure dargestellter und synthetischer Säure.

Kocht man das Nitril längere Zeit in einem Kupferkolben — die Verwendung eines solchen hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, da selbst die besten jenenser Kölbchen bei langem Kochen durch die konzentrierte Lauge stark leiden und leicht springen — mit 15—20prozentiger Natronlauge, so wird es allmählich, aber nur sehr unvollkommen, zu Säure verseift, es bildet sich viel Amid daneben, auch ziemlich viele Schmieren. Besser verwandelt man das Nitril, wie oben angegeben, erst in das Amid; aus dem reinen Amid wird dann durch Kochen mit Natronlauge die Säure fast quantitativ erhalten. 10 g Amid ergaben 9 g Cinensäure.

Die Cinensäure läßt sich auf diese Weise viel bequemer und auch billiger darstellen, als durch Aufspaltung der Cineolsäure.

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Cinensäure.

Cinensäure wird in fein gepulverter Form allmählich in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Man wartet mit dem weiteren Eintragen der Substanz, bis jede Portion durch Rühren mit einem Glasstabe gelöst ist. Nach etwa 24 stündigem Stehen wird auf Eis gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Extrakt wird durch Schütteln mit Sodalösung von Säure befreit und nach dem Trocknen über Pottasche im Vakuum destilliert. Die Destillation ergab folgendes Resultat:

I. Einen kleinen unter 9 mm Druck bei 45—50° siedenden cineolartig riechenden Vorlauf, gibt mit $H_3\ Cy_6\ Fe$ einen dicken Niederschlag.

II. Eine bei 8 mm zwischen 100—105° übergehende Fraktion, die in der Vorlage zu einer Kristallmasse erstarrt.

III. Eine kleine bei 8 mm bei 155—156° kochende Fraktion.

Im Kolben bleibt ein geringer Harzrückstand.

Die zum Ausschütteln des ätherischen Extraktes benutzte Sodalösung wird angesäuert. Es fällt eine Säure aus, die bei 8 mm Druck destilliert den hohen ziemlich konstanten Siedepunkt von 207° zeigt. Sie stellt ein dickflüssiges Öl dar.

Ein zweiter Versuch mit 30 g Cinensäure ausgeführt, ergab:

I. Wenige Tropfen niedrig siedenden Vorlauf.

II. 5,4 g festen Körper vom Siedepunkt 103—105° bei 10 mm Druck.

III. Kleinen zwischen 165—167° siedenden Nachlauf. (10 mm Druck.)
Geringer Harzrückstand.

Aus der Sodalösung wurden 8,5 g hochsiedende Säure isoliert. Sie kochte bei der ersten Destillation unter 8 mm Druck bei 168—175°.

Nach mehrtägigem Stehen redestilliert zeigte sie einen höheren Siedepunkt. Bei 7 mm kochte sie bei 197—198°.

Untersucht wurde nur der durch Umkristallisieren leicht in prächtigen Kristallen analysenrein zu erhaltende feste Körper, dessen Schmelzpunkt bei 50° liegt.

Er zeigte die Eigenschaften eines Laktons und ist aus Cynensäure durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2344 g Substanz gaben 0,6050 g CO_2.
und 0,1976 g H_2O.

II. 0,1459 g Substanz gaben 0,3753 g CO_2.
und 0,1172 g H_2O.

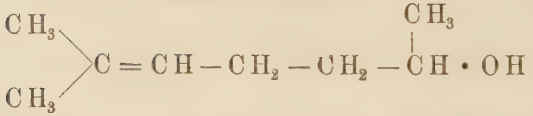
Auf $C_9H_{14}O_2$ berechnet C: 70,20%; H: 9,16%.
Gefunden I. C: 70,39%; H: 9,43%.
II. C: 70,15%; H: 9,03%.

Titration.

0,1972 g Lakton verbrauchen:
Nach Berechnung 12,8 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH.
„ Versuch 12,6 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH.

II. Aliphatische Oxyde.

Methylheptenol.



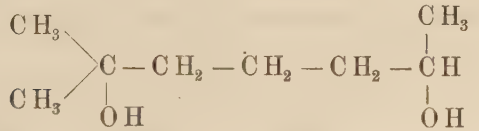
Das zur Darstellung des Cinens als Ausgangsmaterial benutzte Methylheptenol wurde wie folgt dargestellt.

24 g Methylheptenon wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen und auf einem Wasserbade aufgestellten Rundkolben in 150 g Alkohol gelöst und darauf allmählich unter häufigem Schütteln des Kolbens 20 g Natrium eingetragen. Wird gegen Ende die Reaktion schwächer, so setzt man noch etwas Wasser hinzu und erwärmt schließlich auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des

Metalls. Dann wird der größte Teil des Alkohols aus dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand stark mit Wasser verdünnt und das gebildete Methylheptenol mit Wasserdampf übergetrieben. Hierbei geht zuerst der Alkohol über. Beginnt die Flüssigkeit trübe zu laufen, so wird die Vorlage gewechselt. Nach dem Ausäthern und Trocknen über Kaliumkarbonat wird im Vakuum destilliert. Siedepunkt 74—75° bei 10 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 20 g.

Glycol aus Methylheptenol.

2 - Methyl - heptan - 2,6. - diol.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Methylheptenol mit verdünnter Schwefelsäure, deren Konzentration zwischen 20% und 35% variierte, geschüttelt und die Dauer des Schüttelns von wenigen Stunden bis auf mehrere Tage ausgedehnt.

Die besten Ausbeuten lieferte folgendes Verfahren:

25 g Methylheptenol werden in einer einen halben Liter haltenden Flasche mit 250 g Schwefelsäure von 25% auf die Schüttelmaschine gebracht. Nach 16—20 stündigem Schütteln, je nach der Temperatur, ist fast alles Öl in Lösung gegangen und zwar in Form einer Sulfosäure. Die Reaktionsflüssigkeit bleibt hierbei fast farblos oder nimmt eine schwach gelbliche Färbung an. Nun läßt man im Scheidetrichter stehen bis völlige Klärung eingetreten ist und filtriert darauf die saure Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filterchen in einen Stutzen von der geringen Menge ungelösten Öles ab. Hierauf kühlt man durch ein Kältegemisch stark ab und macht durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge alkalisch, wobei es zur Erlangung einer guten Ausbeute wesentlich ist, die Temperatur des Reaktionsgemisches nur wenig über 0° steigen zu lassen.

Das Glycol scheidet sich zum Teil als dickes Öl ab. Es wird sorgfältig ausgeäthert, der Äther über Pottasche getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 13 mm Druck bei 122—123°. Unter 14 mm kocht der Körper bei 124°.

Das Glycol bildet in reinem Zustande ein dickes, zähflüssiges, wasserhelles, fast geruchloses Öl. Es ist, wenn auch nicht ganz leicht, löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Äther, Aceton etc.

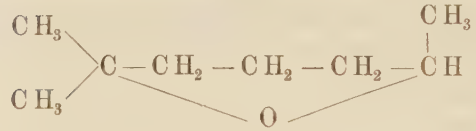
48 g Keton liefern 24 g Glycol.

Analyse:

0,2854 g Substanz lieferten 0,6892 g CO_2 und 0,3210 g H_2O.

Auf $C_8H_{18}O_2$ berechnet: C 65,71%; H 12,41%.
Gefunden: C 65,84%; H 12,49%.

Oxyd. (Cinen.)



Darstellung.

Ein 500 ccm fassender Rundkolben mit weitem Halse wird zu etwa ein Drittel des Volumens mit 25prozentiger Schwefelsäure gefüllt. In den dreifach durchbohrten wohlschließenden Gummistopfen des Kolbens ist, neben den beiden der Wasserdampfdestillation dienenden Röhren, ein Tropftrichter eingelassen, der wenige Zentimeter über der verdünnten Säure mündet.

Andrerseits werden 20 g Glycol in 40 g 25prozentiger Schwefelsäure gelöst und langsam in die durch Wasserdampf zum Sieden erhitzte Säure eintropfen gelassen. Die Zersetzung und das Abdestillieren des gebildeten Produktes erfolgen fast augenblicklich. In Anbetracht der Leichtflüchtigkeit des Reaktionsproduktes ist in diesem Falle ein recht langer Kühler zu wählen.

Das in der Vorlage auf dem Wasser sich ansammelnde Öl beträgt etwa die Hälfte des in Arbeit genommenen Glycols. Es wird ausgeäthert und der Äther über Chlorcalcium getrocknet. Das Abdestillieren des sorgfältig getrockneten Äthers muß langsam und tropfenweise erfolgen, da sonst nicht unerhebliche Mengen der kostbaren Substanz mit den Ätherdämpfen mitgerissen werden.

Das zurückbleibende Roh-Oxyd wird unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Es siedet bei 127—132°. Im Fraktionskölbchen bleiben nur sehr geringe Spuren höher siedender Anteile zurück.

Durch mehrfaches Destillieren kann das Oxyd in analysenreiner Form erhalten werden. Es siedet dann unter gewöhnlichem Druck konstant bei 127—128°. (Wallach gibt als Siedepunkt 128—129° an.)

Das Cinen bildet ein leicht bewegliches, sehr flüchtiges, farbloses Öl von sehr angenehmem, erfrischendem, etwas an Cineol erinnerndem Geruch und scharfem kampferartigem Geschmack. Es ist leichtlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin etc.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2300 g Substanz gaben 0,6322 g CO_2 und 0,2618 g H_2O.

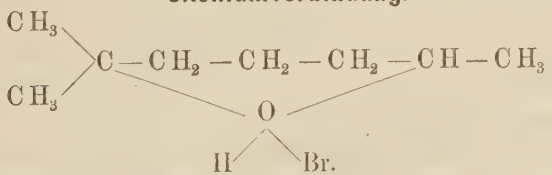
Auf $C_8H_{16}O$ berechnet: C 74,94%; H 12,59%.

Gefunden: C 74,96%; H 12,73%.

Es wurde im Glaskügelchen verbrannt.

III. Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Cinens.

Oxoniumverbindung.



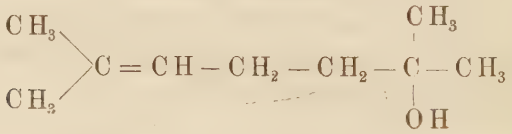
Darstellung.

In einem kleinen mit aufgeschliffener Glaskappe versehenen Reagenszylinder wird etwa ein Gramm des Oxyds

gebracht. Hierzu fügt man unter sorgfältiger Eiskühlung das gleiche Volumen eiskalten und bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstoff hinzu. Das Reagensgläschen wird rasch geschlossen und kräftig geschüttelt. Sofort scheidet sich das Oxoniumsalz in schönen weißen Nadeln oder Prismen ab. In einer Bromwasserstoff-Atmosphäre bei Null Grad beständigt, zersetzt sich der Körper an die Luft gebracht sofort. Durch sehr schnelles Arbeiten und sorgfältige Kühlung hoffte ich ihn analysieren zu können. Rasch auf Ton gestrichen und in einen kleinen kaltgehaltenen Exsikkator gebracht, war er im Eisschrank kurze Zeit beständig. Beim Versuche jedoch, ihn auf die Wage zu bringen, zerfloß er augenblicklich und zersetzte sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Da diese Versuche im Sommer ausgeführt wurden, erscheint es mir nicht ausgeschlossen, daß die Analyse an einem recht kalten Wintertage ausgeführt werden kann.

Schüttelt man das Oxyd mit einer konzentrierten Lösung von Ferricyankalium in Wasser und einigen Tropfen 20prozentiger Salzsäure, so bildet sich sogleich ein Niederschlag eines Additionsproduktes: feine, gelbe Nadeln.

Dimethylheptenol.



Barbier, der diesen Alkohol aus dem Methylheptenon zuerst darstellte, läßt auf ein Gemisch von Äther, Keton und Magnesiumpulver Jodmethyl einwirken. Auf diese Weise verläuft die Reaktion sehr stürmisch und kann sich zu solcher Heftigkeit steigern, daß trotz Kühlung das Reaktionsgemisch zum Rückflußkühler hinausgetrieben wird. Ich fand es daher zweckmäßiger, zuerst aus Magnesiumpulver, Äther und Jodmethyl Grignardsches Salz darzustellen und hierzu das Keton zutropfen zu lassen. So in zwei Phasen zerlegt, verläuft die Reaktion viel ruhiger

und gleichmäßiger, es wird weniger Harz gebildet und infolgedessen die Ausbeute verbessert.

Zur Darstellung verfährt man wie folgt:

Ein mit Rückflußkühler, der oben ein abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr trägt, und Tropftrichter versehener etwa einundeinhalb Liter fassender trockener Rundkolben wird derart aufgestellt, daß er nötigenfalls in einen mit Eisstücken und Wasser gefüllten Zuber untergetaucht werden kann. Der Kolben wird mit 20 g trockenem Magnesiumpulver — auf absolute Trockenheit sämtlicher in Verwendung kommender Reagentien und Gefäße ist sorgfältig zu achten — und 150 g über Natrium entwässertem Äther beschickt. Hierauf werden durch den Tropftrichter allmählich 113 g Jodmethyl hinzugefügt. Dabei ist zu beachten, daß es oft einige Zeit dauert, bis die am Anfang eingetropfte kleine Menge Methyljodid mit dem Magnesium in Reaktion tritt. Läßt man von Anfang an zuviel Jodmethyl einfließen, so läuft man Gefahr, daß die Reaktion, einmal begonnen, sich zu solcher Heftigkeit steigert, daß sie selbst durch Einstellen des Kolbens in das Eiswasser nicht mehr gemäßigt werden kann und die Reaktionsflüssigkeit durch den Kühler hinausgetrieben wird. Wartet man dagegen nach Zugabe einer geringen Menge Methyljodid einige Zeit, bis das Magnesiumpulver gewissermaßen angeätzt ist und leitet vielleicht nötigenfalls die Reaktion durch gelindes Erwärmen mit der leuchtenden Bunsenflamme ein, so beginnt allmählich eine ruhige und gleichmäßige Reaktion, wobei der Äther ins Sieden gerät. Durch langsames Eintropfen des Jodmethyls, öfteres Umschwenken des Kolbens und nötigenfalls kurzes Eintauchen in das Eiswasser, wird die Reaktion zu Ende geführt. Nach zehnstündigem Stehen werden 100 g Methylheptenon[1]) langsam tropfenweise hinzugefügt.

Das Zersetzen des Additionsproduktes erfordert einige Vorsicht und Übung. Vor allem ist hierbei für gute Kühlung zu sorgen, da sonst die Ausbeute verschlechtert

[1]) Technisches, von Schimmel & Co. bezogenes.

wird und das erhaltene Produkt nicht farblos, sondern mehr oder weniger gelblich gefärbt ist. Man läßt den Kolben im Kältegemisch stark abkühlen und tropft langsam eiskalte fünfprozentige Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet, die Zersetzung also beendet ist. Hierauf fügt man bis zur Lösung des gebildeten Magnesiumoxyds zwanzigprozentige Schwefelsäure hinzu. Es wird ausgeäthert, der durch etwas Jod gelblich gefärbte Äther mit verdünnter Natronlauge kräftig geschüttelt, und die nun von Jod und Schwefelsäure befreite farblose Ätherlösung über Pottasche getrocknet. Die jodhaltige Mutterlauge wurde gesammelt und auf Jod verarbeitet. Das Dimethylheptenol wird schließlich im Vakuum destilliert.

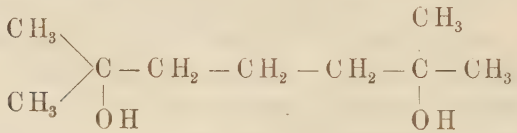
Es kocht bei 12 mm Druck bei 76—78°.

(Barbier 12 mm 79°.) Die Ausbeute beträgt 90 g, während die Theorie 112 g verlangt.

Dimethylheptenol bildet in reinem Zustande ein farbloses, etwas dickliches Öl von kräftigem und angenehmem Koriandergeruch.

Glycol.

2,6-Dimethyl-heptan-2,6-diol.



Einige Vorversuche.

1. 6 g Dimethylheptenol wurden mit 10prozentiger Schwefelsäure und Alkohol zur Lösung am Rückflußkühler sechs Stunden lang gekocht. Es wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum destilliert. Neben viel unverändertem Ausgangsmaterial wird eine bei 12 mm Druck bei 100—108° übergehende Fraktion gewonnen, die fest wird. Aus Benzol umkristallisiert zeigen die Kristalle den Schmelzpunkt 61°. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich und aus der Lösung aussalzbar.

II. Bei einem zweiten Versuche wird das wie sub I. gewonnene Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil erwies sich als unverändertes Dimethylheptenol. Aus der sauren Flüssigkeit läßt sich das nichtflüchtige Glycol mit Ammoniumsulfat aussalzen.

III. 10 g Dimethylheptenol werden mit dem gleichen Volumen 10prozentiger Schwefelsäure gemischt und mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt. Darauf drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es wird mit Wasserdampf vom unveränderten Alkohol getrennt. Die saure Flüssigkeit wird mit Baryumkarbonat genau neutralisiert, abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,5 g.

IV. 10 g Dimethylheptenol wurden mit 10prozentiger Schwefelsäure und Alkohol quantum satis ad solutionem zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der durch Wasserdampf vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennten sauren Flüssigkeit wird das Glycol durch Ammoniumsulfat ausgesalzen und dann mit Äther extrahiert.

Ausbeute 1,6 g.

V. 10 g Dimethylheptenol wurden mit 10 g 15prozentiger Schwefelsäure dreiviertel Stunden wie üblich gekocht und auf Glycol wie vorstehend verarbeitet.

Ausbeute 1,3 g.

VI. 10 g Dimethylheptenol wurden mit 10 g 15prozentiger Schwefelsäure und Alkohol eine viertel Stunde gekocht.

Ausbeute 1,2 g.

VII. 10 g Dimethylheptenol wurden mit 10 g 20prozentiger Schwefelsäure und Alkohol eine halbe Stunde gekocht.

Ausbeute 1,7 g.

Weit besser gestaltet sich die Ausbeute an Glycol, wenn man den tertiären Alkohol mit verdünnter Schwefel-

säure schüttelt. Eine Versuchsreihe ließ folgende Darstellungsmethode als die beste erscheinen:

In einer etwa einundeinhalb Liter haltenden Flasche werden 100 g Dimethylheptenol mit einem Liter 25prozentiger Schwefelsäure zwanzig Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Der Alkohol ist dann zum größten Teil in Glycol verwandelt und dieses in der verdünnten Säure gelöst. Letztere färbt sich hierbei schwach gelblich. Man läßt im Scheidetrichter sich klären und filtriert durch ein kleines angefeuchtetes Filterchen vom ungelösten Öle ab. Das Filtrat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt, wodurch der größte Teil des Glycols in Form feiner weißer Nadeln ausgesalzen wird, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Man saugt ab und gewinnt den in Lösung verbliebenen Rest durch Ausäthern. Aus 100 g Ausgangsmaterial gewinnt man so 90 g Glycol, während aus dem ungelösten Öle 8 g Dimethylheptenol zurückgewonnen werden können. Das rohe, noch etwas bräunliche Produkt, wird aus Ligroin, zuerst unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkristallisiert. Die Verbindung wird auf diese Weise in weißen Nadeln erhalten. Aus einer Lösung in Äther-Ligroin wurde das Glycol durch sehr langsames Verdunsten des Lösungsmittels in prachtvollen, bis zwei Zentimeter langen, glasklaren, flächenreichen Kristallen erhalten. Schmelzpunkt 62°.

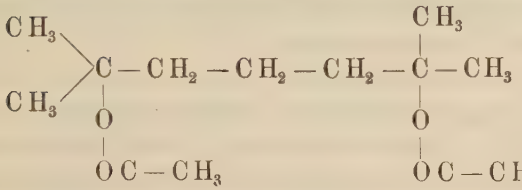
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1518 g Substanz gaben 0,3758 g CO_2 und 0,1698 g H_2O.

Auf $C_9H_{20}O_2$ berechnet C 67,45%; H 12,59%.
Gefunden C 67,52%; H 12,51%.

Das Glycol ist in kaltem Wasser leicht löslich, kann aber, wie oben gezeigt, leicht ausgesalzen werden. Ebenso ist es leicht in Alkohol und Aceton löslich, nicht leicht in Äther und ziemlich schwer in Ligroin. Es ist in reiner Form völlig geruchlos.

Diacethylverbindung des Glycols.



Das Glycol wird in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Ölbade einige Stunden mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat gekocht. Nach dem Zersetzen des unveränderten Anhydrids durch Wasser wird ausgeäthert. Das nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Produkt wird unter vermindertem Druck destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Verbindung siedet bald bei der ersten Destillation sehr konstant innerhalb eines Grades. Nochmals destilliert ist sie bereits analysenrein. Sie kocht alsdann unter 14 mm Druck bei 135,5—136°. Zähflüssiges, farbloses, schwach nach Essigsäure riechendes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Solventien.

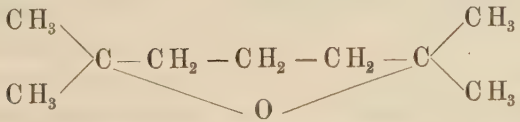
Analyse:

0,1761 g Substanz gaben 0,4098 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.

Auf $C_{13}H_{24}O_4$ berechnet C 63,93%; H 9,83%.
Gefunden C 63,66%; H 9,61%.

Oxyd. (Methyl-Cinen.)

Vorversuche.



7,5 g im Vakuumexsiccator getrocknetes und feingepulvertes Glycol wurden allmählich in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Säure löst das Glycol unter tiefer Rotfärbung und Erwärmung auf. Die Temperatur wurde durch Kühlung stets unter + 5° gehalten.

Nach vierstündigem Stehen wird mit Eiswasser stark verdünnt und ausgeäthert. Die Destillation unter vermindertem Druck ergab zwei Fraktionen.

I. 1 g eines farblosen stark oxyd-artig riechenden Öles. Siedepunkt 42—49° bei 14 mm Druck.

II. 2,5 g eines gelblichen schwach riechenden Öles, das bei 14 mm bei 149—152° überging. Kaliumpermanganat wurde von beiden Destillaten stark reduziert.

Bei einem zweiten Versuche wurde das in 25prozentiger Schwefelsäure gelöste Glycol, wie bei der Darstellung des „Cinens" beschrieben, in kochende 25prozentige Schwefelsäure unter gleichzeitger Dampf-Durchleitung eintropfen gelassen. Die Ausbeuten an Oxyd waren bei dieser Darstellungsweise nur schlechte.

Die Versuche wurden daher mit eiskalter Schwefelsäure verschiedener höherer Konzentration fortgesetzt, wobei aus der mit Eiswasser verdünnten Säure das Oxyd mittelst Wasserdampf von den gleichzeitig gebildeten hochsiedenden Produkten getrennt wurde.

Die besten Ausbeuten wurden bei folgender Methode gewonnen.

15 g feingepulvertes Glycol wurden in kleinen Portionen in 200 g 70prozentige eiskalte Schwefelsäure unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so langsam eingetragen, daß die Temperatur der sich bei dieser Operation erwärmenden Säure nicht über + 5° stieg. Das Glycol löst sich in der Säure auf, die Lösung färbt sich nur wenig gelb und bleibt völlig klar. Nach vierstündigem Stehen unter Kühlung wird auf viel Eis gegossen und das gebildete Oxyd aus der nun stark verdünnten Säure durch Wasserdampfdestillation von den hochsiedenden Ölen und dem gebildetem Harz getrennt.

Das Oxyd wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium gründlich getrocknet. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers wird das gewonnene Produkt unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es siedet

dann zwischen 142—145° und beträgt etwa die Hälfte des Gewichtes des in Arbeit genommenen Glycols.

Das so erhaltene Oxyd wurde noch einmal destilliert und dann analysiert. Wie indes die Kohlenwasserstoff-Bestimmung zeigte, enthielt es zuviel Kohlenstoff, war also durch einen Kohlenwasserstoff verunreinigt. Die Verunreinigung ließ sich durch Fraktionieren nicht entfernen.

Es wurde daher mit Eisessig-Bromwasserstoff in das unten beschriebene Hydrobromid verwandelt, und dieses sogleich mit Wasser zersetzt. Da das so erhaltene Öl noch bromhaltig war, wurde es mit kleinen Stückchen Natrium solange gekocht, bis das Metall blank blieb; dann wurde über Natrium abdestilliert. Das auf diese Weise bromfrei erhaltene Oxyd war sogleich analysenrein. Es zeigt unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 142—142,5°. (Barometer 744 mm.) Leichtbewegliches, wasserhelles, flüchtiges Öl, von dem gleichen, angenehmen Oxyd-Geruch wie das niedrigere Homologe. Es ist unlöslich in Wasser, nicht leicht löslich in verdünntem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin etc.

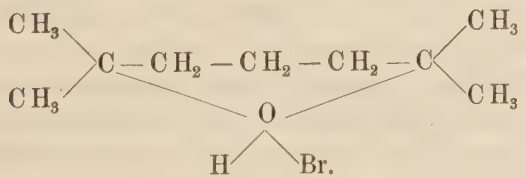
Es wurde im Glaskügelchen verbrannt:

0,2374 g Substanz gaben 0,6618 g CO_2 und 0,2702 g H_2O.

Auf $C_9H_{18}O$ berechnet C 75,90%; H 12,75%.

Gefunden C 76,03%; H 12,73%.

Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Methyl-Cinens.



Wird das Oxyd in einem mit aufgeschliffener Glaskappe geschlossenen Reagensgläschen unter Eiskühlung mit dem

gleichen Volumen bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff geschüttelt, so scheidet sich fast augenblicklich das Additionsprodukt in schönen weißen Nadeln aus. Nach kurzem Stehen im Eiswasser wurde möglichst rasch und scharf auf einem Platinkonus abgesaugt, mit einigen Tropfen Eisessig nachgewaschen, auf kalten Ton gestrichen und in einem evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali im Eisschrank getrocknet. Da nach etwa vier Stunden die beginnende Zersetzung durch Auftreten roter Pünktchen sich bemerkbar machte, wurde die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 63—64° liegt, analysiert. Die gewogene Substanz wird in ein etwa 100 ccm salpetersäurehaltiges Wasser enthaltendes Bechergläschen gebracht. Durch das Wasser wird sie leicht in ihre Komponenten gespalten. Der Bromwasserstoff löst sich in der verdünnten Säure, während das rückgebildete Oxyd als kleine Öltröpfchen auf der Flüssigkeit schwimmt. Es wird mit Silbernitrat gefällt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei verflüchtigt sich das Oxyd mit den Wasserdämpfen.

0,3655 g Substanz gaben 0,3093 g Ag Br.

Auf $C_9 H_{19} OBr$ berechnet Br 35,84%.

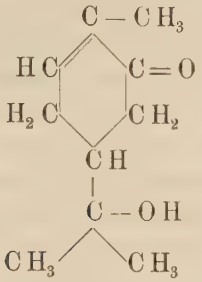
Gefunden Br 36,01%.

Das Oxoniumsalz wird, wie bereits bemerkt, durch Wasser augenblicklich zersetzt. Es ist äußerst hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft in kurzer Zeit. Beim Darüberhauchen entwickeln sich Wolken von Bromwasserstoff. Das daraus durch Zersetzen gewonnene Oxyd ist zwar analysenrein, aber stets etwas bromhaltig.

Mit Ferricyanwasserstoff-Reagens geschüttelt, bildet das Oxyd rasch ein in gelben Nadeln ausfallendes Additionsprodukt. Es würde diese Ferricyanwasserstoff-Verbindung wohl bequemer zur Reinigung des Oxydes sich eignen als das Hydrobromid; da ich sie aber erst später auffand, so habe ich sie hier nicht mehr zu diesem Zwecke benutzt.

Synthese des Dihydropinols.

8-Oxy-8,9-dihydrocarvon.



Darstellung.

60 g Carvon werden mit 600 g 40prozentiger Schwefelsäure in einer etwa einen Liter fassenden Flasche auf der Maschine 70 Stunden lang geschüttelt. Etwas mehr als die Hälfte des Ketons ist dann in der gelblich gefärbten Säure gelöst. Der dunkelbraun gefärbte zähflüssige ungelöste Teil besteht aus unverändertem Carvol, Carvacrol und Harz. Längeres Schütteln oder Verwendung stärkerer Säure verbessert die Ausbeute nicht. Man läßt in einem Scheidetrichter stehen, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat, und filtriert vom Ungelösten durch ein kleines angefeuchtetes Filterchen ab. Da der größte Teil des Oxydihydrocarvones in Form einer Sulfosäure in Lösung ist, wird unter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Da sich hierbei das Oxydihydrocarvon als zähflüssiges Öl abscheidet, das an den Wandungen des Stutzens fest haftet, empfiehlt es sich schon vor dem alkalisch machen die Flüssigkeit mit etwas Äther zu überschichten, der das sich ausscheidende Öl aufnimmt. Nach dem Abgießen der Ätherlösung läßt man stehen, saugt und preßt von dem auskristallisierten Glaubersalz ab und behandelt das Filtrat im Extraktionsapparat mit Äther. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird unter vermindertem Druck destilliert.

Das Oxydihydrocarvon, das in einer Ausbeute von etwa 55% vom angewandten Carvon erhalten wird, siedet

unter 10 mm Druck bei 154°, 11 mm bei 155°, 14 mm bei 157—158°. Es bildet zuerst eine zähflüssige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit; im Sommersemester blieb der Körper stets flüssig; in den ersten Frosttagen des Winters aber kristallisierte eine Probe. Damit angeimpft erstarrten alle anderen zu einem sehr harten, blendend weißen Kristallkuchen. Die Kristallisation schreitet dann sehr schnell unter Wärmeentwicklung und Zusammenziehung der Substanz durch die ganze Masse fort.

Da der Körper auch in kaltem Wasser, sowie fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, so ist er nicht leicht umzukristallisieren. Doch erhält man ihn in kompakten Kristallen, wenn man eine Lösung in Äther und Ligroin der langsamen Verdünstung überläßt. In heißem Ligroin ist er leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten des Lösungsmittels als Öl aus. Aus wässriger Lösung ist das Oxydihydrocarvon als Öl durch Kochsalz aussalzbar. In einer Lösung in Aceton oder Wasser wird Permanganat durch das Oxyketon stark reduziert. In reiner kristallisierter Form ist die Substanz völlig geruchlos. Ihr Geschmack ist zuerst brennend, dann sehr bitter.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

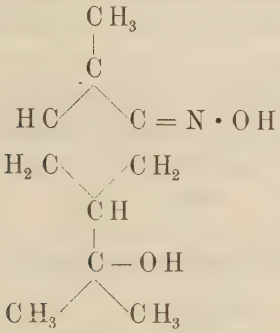
0,3306 g Substanz gaben 0,8660 g CO_2
und 0,2848 g H_2O.

Auf $C_{10}H_{16}O_2$ berechnet C 71,38%; H 9,59%.
Gefunden C 71,44%; H 9,63%.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in Alkohol.

Substanz = 1,2705 g.
Alkohol = 11,4919 g.
p = 9,9650
d^{20} = 0,8282
$^{\alpha}D_{20}$ = + 3° 33′
L = 1
$[\alpha]_D^{20}$ = + 43,06°.

Oxim des 8-Oxy-8,9-dihydrocarvons.



Oxydihydrocarvon bleibt in alkoholisch-wässriger Lösung über Nacht mit der berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat und -Bicarbonat stehen. Dann wurde noch zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es fällt das Oxim zunächst in Form eines dicken Öles aus, das bald kristallinisch erstarrt. Der Kristallkuchen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton gestrichen. Der Körper wird umkristallisiert, indem man ihn in Alkohol löst und dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Aus dieser Lösung kommt das Oxim allmählich in prächtigen, zentimeterlangen, konzentrisch gruppierten, weißen Nadeln heraus. Der Schmelzpunkt liegt bei 114 bis 114,5°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in Äther löslich.

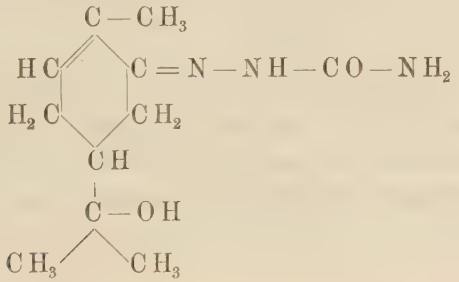
Stickstoffbestimmung:

0,2118 g Subst. gaben 14,6 ccm N bei 18° und 744 mm.

Auf $C_{10}H_{17}O_2N$ berechnet N: 7,66 %.

Gefunden N: 7,74 %.

Semicarbazon des 8-Oxy-8,9-dihydrocarvons.



Etwas mehr als ein Molekül Semicarbazid-Chlorhydrat wird in möglichst wenig Wasser in der Kälte gelöst. Zu dieser Lösung setzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung eines Moleküls Oxydihydrocarvon. Wird durch den Alkohol etwas Semicarbazid ausgefüllt, so setzt man bis zur klaren Lösung tropfenweise Wasser hinzu. Hierauf fügt man etwa ein einhalb Moleküle Kaliumacetat dazu und läßt zwei Tage unter öfterm Schütteln stehen. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser fällt das Semicarbazon zunächst als Öl aus, das bald kristallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird der Körper aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält ihn in so schönen, weißen, flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 176° liegt.

Stickstoffbestimmung:

0,2452 g Substanz gaben 40,20 ccm N (15° und 746 mm).

Auf $C_{11}H_{19}O_2N_3$ berechnet N: 18,70%.
Gefunden N: 18,74%.

Reduktion des 8-Oxy-8,9-dihydrocarvons.

In einem mit Rückflußkühler versehenen und auf einem Wasserbade aufgestellten Rundkolben von einem Liter Inhalt wurden 20 g Oxydihydrocarvon in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmählich 24 g Natrium in kleinen Stücken zugesetzt. Der Alkohol gerät hierbei in gelindes Sieden. Wird schließlich die Reaktion träger, so wird sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Der Alkohol wurde durch Eindampfen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verjagt. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt als gelbes Öl ab, das nach dem Erkalten, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, fest wird. Es wird abgesaugt und der Mutterlauge der Rest durch Extraktion entzogen. Die Substanz wird auf Ton gestrichen und nach dem

Trocknen einige Male aus Benzol, das erstemal mit Tierkohle, umkristallisiert.

Man erhält das Dioxyterpan so in derben, weißen, konzentrisch gruppierten, glänzenden Prismen. Sie schmelzen bei ganz langsamem Anwärmen bei 112—113°. Baeyer und Henrich geben 110,5—112° an.

IV. Oxydihydrocarvon und Säuren.

Versuche zur Darstellung von Ketocineol.

16 g Oxydihydrocarvon wurden in konzentrierter Borsäurelösung einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

18 g Oxyhydrocarvon wurden aus zehnprozentiger Schwefelsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillate wurden mit Äther 4,3 g eines Öles extrahiert, das unter vermindertem Druck destilliert wurde. Es siedete bei 13 mm zwischen 112 und 120°. Dem Siedepunkt, sowie seiner Leichtlöslichkeit in Natronlauge nach, bestand es hauptsächlich aus Carvacrol.

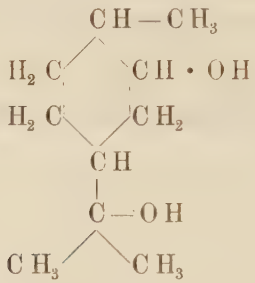
Ein ebenso negatives Resultat unter Bildung von Carvacrol wurde unter vorstehenden Versuchsbedingungen bei Verwendung einer 15prozentigen Schwefelsäure erhalten.

Zwei weitere Versuche wurden in gleicher Weise mit 25- und 30prozentiger Schwefelsäure ausgeführt. Auch hierbei wurde nur Carvacrol gebildet, dessen Menge mit höherer Konzentration der Säure wächst. So ergaben beispielsweise 20 g Ausgangsmaterial bei Verwendung einer Säure von 25% 8,8 g Carvacrol, während eine 30prozentige Schwefelsäure 9,5 g dieses Körpers lieferte.

10 g Oxydihydrocarvon wurden mit 10 g entwässerter Oxalsäure gemischt und unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Es entstand ein hochsiedendes harzartiges Produkt.

10 g Oxydihydrocarvon mit Chlorzink, unter gewöhnlichem Druck destilliert, wurden zum größten Teil in Carvacrol verwandelt.

α-2,8-Dioxyterpan.



Auch bei diesem Körper wurde zwecks Ausbeutebestimmung eine längere Versuchsreihe aufgestellt, indem sowohl die Konzentration der Schwefelsäure, als auch die Zeitdauer des Schüttels in mannigfacher Weise variiert worden war. Diesen systematisch durchgeführten Vorversuchen verdanke ich die Auffindung der weiter unten beschriebenen niedriger schmelzenden Modifikation.

Zur Darstellung der α-Verbindung verfährt man am besten wie folgt:

In einer etwa dreiviertel Liter fassenden Flasche werden 40 g Dihydrocarveol mit der zehnfachen Menge 35 prozentiger Schwefelsäure 48 Stunden lang geschüttelt. Ein Teil des Öles löst sich in der Säure, der ungelöste, der ganz farblos bleibt, wird dickflüssig und harzig. Man läßt durch Stehen in einem Scheidetrichter die Lösung sich klären und zieht vom Ungelösten ab. Die saure Lösung wird unter Eiskühlung alkalisch gemacht und mit Äther gründlich extrahiert. Nach Verjagen des Äthers kristallisiert der Rückstand bald. Das ungelöste harzartige Öl bildet die Hauptmenge des Reaktionsproduktes und beträgt bei Anwendung von 40 g Ausgangsmaterial etwa 32 g. Es wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Soda gewaschen und über Pottasche getrocknet. Das

nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Produkt wird im Vakuum fraktioniert.

Unter 10 mm Druck wird zuerst eine Fraktion von ca. 65—78° abgesondert; sie besteht aus Kohlenwasserstoffen und dem unten zu besprechenden Oxyd. Dann kommt eine Fraktion bis etwa 120°; sie besteht hauptsächlich aus Dihydrocarveol, dessen Siedepunkt bei 10 mm Druck bei 106—107° liegt. Die Menge dieses unveränderten Ausgangsmaterials ist aber meistens nur sehr unbedeutend. Jetzt unterbricht man die Destillation. Der Rückstand im Kolben wird nach dem Erkalten vollständig fest und kann aus Benzol umkristallisiert werden. Die beiden Körper aus der sauren Lösung sowohl als aus dem Harze erwiesen sich als identisch. Sie zeigen beide in reinem Zustande den Schmelzpunkt 112—113°.

Analyse:

0,1456 g Substanz gaben 0,3730 g CO_2
und 0,1513 g H_2O.

Auf $C_{10}H_{20}O_2$ berechnet C 69,73%; H 11,71%.
Gefunden C 69,89%; H 11,67%.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in Alkohol.

1,2260 g Substanz
11,0333 g Alkohol
$p = 10{,}001$
$d^{20} = 0{,}8272$
$L = 1$
$\alpha D^{20} = +1^0\,42'$
$[\alpha]\,D^{20} = +20{,}55^0$.

Die nach obigem Verfahren erhaltene Ausbeute ist gut, sodaß diese Methode die bequemste zur Gewinnung dieses Körpers vorstellt. Das α-Dioxyterpan ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. In den gebräuchlichen organischen Solventien löst es sich ebenfalls leicht. Aus Benzol erhält

man es in glänzenden, derben, weißen Prismen. Es schmeckt stark und anhaltend bitter.

β-2,8-Dioxyterpan.

Darstellung.

Schüttelt man Dihydrocarveol etwa 90 Stunden lang mit einer 40prozentigen Schwefelsäure, so geht viel mehr als bei vorstehenden Versuchsbedingungen in die verdünnte Säure in Lösung. Bei Anwendung von 40 g Dihydrocarveol konnten, auf diese Weise verarbeitet, 20 g Rohprodukt aus der unter Eiskühlung alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Äther extrahiert werden.

Einmal aus Benzol umkristallisiert schmolz der Körper größtenteils von 102—106°. Es lag hier also offenbar ein Gemisch vor, bestehend aus dem oben beschriebenen α-2,8-Dioxyterpan und einem neuen isomeren Glycol, da ersteres immer glatt bei 111—113° auch im rohen Zustande schmilzt. Da das neue, niedriger schmelzende Glycol in Benzol schwerer löslich ist, als die vorher beschriebene α-Verbindung, so konnte es durch öfteres Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel von den gleichzeitig gebildeten geringeren Mengen des höher schmelzenden Isomeren getrennt und vollkommen rein erhalten werden. Bei einer Operation wurde ein Produkt hergestellt, das nach viermaligem Umkristallisieren aus viel Benzol den konstanten Schmelzpunkt 103—104° zeigte. Ein aus einem anderen Schüttelversuch herrührendes Roh-Glycol mußte zur Erreichung dieses Schmelzpunktes achtmal umkristallisiert werden. Das bei dieser Art zu arbeiten ungelöst bleibende, etwa die Hälfte des Gewichtes der angewandten Substanz betragende harzartige Öl, enthält nur die hochschmelzende Verbindung. Es scheint also demnach, als ob die niedriger schmelzende Modifikation leichter ein Schwefelsäure-Additionsprodukt liefert, als die höher schmelzende.

Das neue Glycol kristallisiert in feinen, weißen, atlasglänzenden Nadeln; sie bilden in trocknem Zustande eine

porzellanartige Masse, die sich sehr von den glänzenden, derben Prismen der hochschmelzenden Verbindung unterscheiden; der Schmelzpunkt liegt bei 103—104°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3243 g Substanz gaben 0,8294 g CO_2
und 0,3376 g H_2O.

Auf $C_{10}H_{20}O_2$ berechnet C 69,73%; H 11,71%.
Gefunden C 69,75%; H 11,68%.

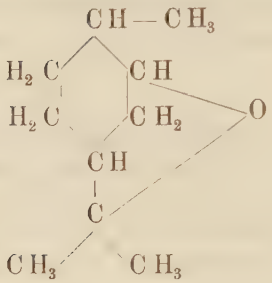
Das optische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung untersucht.

Substanz = 1,2507 g
Alkohol = 11,1791 g
p = 10,063
d^{20} = 0,8273
L = 1
αD^{20} = + 1° 3'
$[\alpha] D^{20}$ = + 12,61°.

Auch das β-Glycol ist in Wasser leicht löslich. Es schmeckt kaum und nicht anhaltend bitter.

Da angenommen werden konnte, es sei wegen der höheren Konzentration der Säure und der längeren Einwirkung die neue β-Verbindung aus der zuerst gebildeten α-Verbindung entstanden, so wurde eine Probe der letzteren, in 40prozentiger Schwefelsäure gelöst, 5 Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich etwas Öl ab. (Kohlenwasserstoffe und Oxyd.) Es wurde von ausgeschiedenem Öl abfiltriert und das Filtrat mit Äther extrahiert. Die Mutterlauge wurde wie üblich unter Eiskühlung alkalisch gemacht und für sich gründlich ausgeäthert. Beide Extrakte enthielten aber nur die unveränderte α-Verbindung vom Schmelzpunkt 112—113°. Eine Umwandlung oder Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

Dihydropinol.



Darstellung.

20 g rohes Dioxyterpan werden in einem kleinen Erlenmeyer in etwa 40 ccm Aceton gelöst. Andererseits wird ein einhalb Liter fassender Rundkolben mit weitem Halse mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen für Wasserdampf-Destillation vorgerichtet, zu etwa ein Drittel des Volumens mit 25 prozentiger Schwefelsäure gefüllt und einem kleinen Tropftrichter versehen, dessen Abflußrohr etwas über der Flüssigkeit mündet. Der Kolben wird zwecks Heizung auf einem Drahtnetz aufgestellt. Der abwärts gerichtete Kühler in Anbetracht der Leichtflüssigkeit des Oxyds recht lang gewählt. Um die Konzentration der Säure möglichst konstant zu halten, wird das anfängliche Flüssigkeitsniveau im Kolben durch einen aufgeklebten Papierstreifen markiert. In die kochende Säure läßt man langsam und tropfenweise die Acetonlösung einfließen, was bei richtig gewähltem Tempo etwa dreiviertel Stunden erfordert. Hierauf wird noch eine Zeitlang destilliert, bis nichts mehr übergeht. Das angenehm riechende Destillat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers hinterbleiben etwa 14—15 g Rohöl. Dieses wird im Vakuum destilliert und in drei Fraktionen aufgefangen.

Erste Fraktion 7 g enthält die Hauptmenge des Oxyds und siedet bei 8 mm Druck zwischen 60—80°.

Zweite Fraktion 3,1 g (Mischfraktion) geht unter gleichem Druck bei 80—100° über.

Dritte Fraktion 3,8 g besteht hauptsächlich aus Dihydrocarveol. Siedepunkt 100—106°.

Die Mischfraktion wird zwecks Gewinnung der niedrig siedenden Anteile noch einmal durchfraktioniert und diese mit Fraktion I vereinigt.

Versuche zur Reindarstellung des Dihydropinols.

Aus dem das Oxyd enthaltenden Rohöl ließ sich durch fraktionierte Destillation das Dihydropinol in reiner Form nicht gewinnen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2846 g Substanz gaben 0,8316 g CO_2
und 0,2990 g H_2O.

Auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet C 77,87%; H 11,77%.
Gefunden C 79,69%; H 11,67%.

Es mußten also noch kohlenstoffreichere Produkte (Terpinen usw.) vorhanden sein.

Die niedrig siedenden Anteile wurden daher zunächst mit viel Chromsäure-Lösung — Beckmannscher Mischung — also 6 Teilen Kal. bichromat, 30 Teilen Wasser und 5 Teilen konz. Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt. Das so erhaltene Produkt war indes noch nicht rein und reagierte noch lebhaft mit Permanganat.

20 g Rohöl wurden mit eiskalter Permanganatlösung geschüttelt, bis das Reagens nicht mehr entfärbt wurde. Es war hierzu einhalb Liter einer vierprozentigen Lösung nötig. Die so erhaltene Substanz war reiner als die durch Chromsäurelösung gewonnene, siedete indes noch nicht ganz konstant. Siedepunkt bei 8 mm Druck 58—61°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2632 g Substanz gaben 0,7586 g CO_2
und 0,2824 g H_2O.

Auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet C 77,87%; H 11,77%.
Gefunden C 78,63%; H 11,92%.

Der Körper enthält also etwa 1 % Kohlenstoff mehr, als die Theorie für ein Dihydropinol fordert.

Es wurde nun versucht, das Oxyd mit Hilfe eines Bromwasserstoff-Additionsproduktes zu reinigen. Die Rohsubstanz wurde daher in der beim „Cinen“ und „Methyl-Cinen“ beschriebenen Weise mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff behandelt. Weder bei diesem Verfahren, noch beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung der Substanz in trockenem eisgekühlten Petroläther, wurde ein Oxoniumsalz gebildet. Es entstanden nur rote schwere Öle, die durch Wasser nicht zersetzt wurden und in ihm zu Boden sanken. Augenscheinlich wird also das Oxyd aufgespalten.

Reindarstellung des Dihydropinols.

8,2 g Öl, 4,1 g Ferrycyankalium in 12,3 ccm Wasser werden mit 35 ccm 20prozentiger Salzsäure kräftig durchgeschüttelt. Der sogleich entstandene dicke, grünlichgelbe, kristallinische Niederschlag wird nach einhalb Stunde abgesogen, in ein Kölbchen gebracht und mit Alkoholäther durchgeschüttelt, wieder abgesogen und nochmals mit Alkoholäther nachgewaschen. Das so gereinigte Additions-Produkt wird auf Ton getrocknet, wobei es fast weiß wird. Hierauf wird es durch Schütteln mit Sodalösung zersetzt. Gegen Wasser ist der Körper beständig, während nach Baeyer und Villiger die analoge Cineol-Verbindung bereits durch Wasser gespalten wird. Es wird ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und dann sehr vorsichtig abdestilliert. Die so erhaltene Substanz ist sogleich sehr rein und destilliert fast vollständig unter 9 mm Druck bei $58^1/_4$—$58^3/_4$°. Es sei noch erwähnt, daß bei der Vakuumdestillation dieser niedrig siedenden und flüchtigen Oxyde das Kondensationsrohr des Fraktionierkölbchens mit einem Wasserkühlmantel umgeben wurde.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2014 g Substanz gaben 0,5747 g CO_2
und 0,2180 g H_2O.

II. 0,1844 g Substanz gaben 0,5256 g CO_2
und 0,1960 g H_2O.

Auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet C 77,87%; H 11,77%.

Gefunden I. C 77,82%; H 12,10%.

II. C 77,73%; H 11,89%.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

$d^{20} = 0{,}9192$

$l = 1$

${}^{\alpha}D_{20} = +32^{0}\,9'$

$[\alpha]\,D^{20} = +34{,}97^{0}$.

Das Dihydropinol bildet eine leichtbewegliche, farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit von sehr angenehmem, erfrischendem Geruch, der dem des Cineols ähnlich ist, nur daß er nicht so intensiv kampferartig ist, sondern noch etwas an Acetophenon erinnert.

Das Oxyd bildet sich auch beim Schütteln des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure (siehe oben) und findet sich in der niedrig siedenden Fraktion des ungelösten harzartigen Öles. Es ist in diesem Falle viel reiner und enthält viel weniger Cymol als das aus den Glycolen dargestellte.

V. Zusammenstellung der Resultate.

A. Optische Ergebnisse.

Es wurde bestimmt das optische Drehungsvermögen von:

Oxydihydrocarvon.

α - 2,8 - Dioxyterpan.

β - 2,8 - Dioxyterpan.

Dihydropinol.

Das Oxydihydrocarvon dreht bedeutend schwächer als Carvon. Das Drehungsvermögen wird dadurch vermindert, weil die das asymmetrische Kohlenstoffatom zunächst beeinflussende Doppelbindung durch Reduktion aufgehoben worden ist.

Die beiden Glycole, in welchem keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, drehen bedeutend schwächer als Carvon und Oxydihydrocarvon.

Das Dihydropinol wiederum dreht bedeutend stärker als die beiden Dioxyterpane, woraus man ersieht, daß der Satz, daß durch eine Ringbildung das optische Drehungsvermögen im allgemeinen erhöht wird, auch für die Oxydbildung zutrifft.

B. Neu beschriebene oder auf neuem Wege erhaltene Substanzen.

1. Nitril der Cinensäure. Kp. 9 mm 74,5°.

Erhalten durch Erhitzen von Methyl-heptanonol mit wasserfreier Blausäure im Rohr auf 80°.

2. Cinensäureamid. Schmp. 86—87°.

Erhalten aus Cinensäurenitril durch Kochen mit alkoholischem Kali.

3. „Synthetische Cinensäure." Schmp. 83—84°.

Identisch mit aus Cineolsäure dargestellter, natürlicher Cinensäure. Erhalten aus Cinensäurenitril und Cinensäureamid durch Kochen mit Natronlauge.

4. 2-Methyl-heptan-2,6-diol. Kp. 14 mm 124°.

Erhalten durch Schütteln von Methyl-heptenol mit 25prozentiger Schwefelsäure.

5. Cinen. Kp. 127—128°.

Erhalten aus 2-Methyl-heptan-2,6-diol durch Einwirkung von 25prozentiger Schwefelsäure im Dampfstrom.

6. Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Cinens. (Oxoniumsalz.)

Leichtzerfließliche Nadeln, die sich nicht analysieren ließen.

7. Ferricyanwasserstoff-Additionsprodukt des Cinens.

Gelbe Nadeln. Wurden nicht analysiert.

8. 2,6-Dimethyl-heptan-2,6-diol. Schmp. 62°.

Erhalten durch Schütteln von Dimethylheptenol mit 25prozentiger Schwefelsäure.

9. Diacethylverbindung vorstehenden Glycols. Kp. 14 mm 135,5—136°.

Aus Glycol und Essigsäureanhydrid.

10. Methyl-Cinen. Kp. 142—142,5°.

Erhalten aus 2,6-Dimethyl-heptan-2,6-diol durch Einwirkung 70prozentiger Schwefelsäure in der Kälte.

11. Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Methyl-Cinens. (Oxoniumsalz.) Schmp. 63—64°.

Aus Methyl-Cinen und Eisessig-Bromwasserstoff.

12. Ferricyanwasserstoff-Additionsprodukt des Methyl-Cinens. Gelbe Nadeln. Wurden nicht analysiert.

13. 8-Oxy-8,9-dihydrocarvon. Kp. 14 mm 157—158°. Schmp. 41—42°.

Aus Carvón durch Schütteln mit 40prozentiger Schwefelsäure erhalten.

14. Oxim des 8-Oxy-8,9-dihydrocarvons. Schmp. 114—114,5°.

15. α-2,8-Dioxyterpan. Schmp. 112—113°.

Erhalten aus Oxydihydrocarvon durch Reduktion mit Alkohol und Natrium, und durch Schütteln von Dihydrocarveol mit 35prozentiger Schwefelsäure.

16. β-2,8-Dioxyterpan. Schmp. 103—104°.

Entsteht beim Schütteln des Dihydrocarveols mit 40prozentiger Schwefelsäure.

17. Dihydropinol. Kp. 9 mm $58^1/_4$—$58^3/_4$°.

Aus den Dioxyterpanen durch Einwirkung 25prozentiger Schwefelsäure im Dampfstrom, und als Nebenprodukt beim Schütteln des Dihydrocarveols mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

18. Ferricyanwasserstoff-Additionsprodukt des Dihydropinols. Gelblichweiße Kristalle. Wurde nicht analysiert.

Vita.

Ich, Paul Schlochoff, wurde am 12. August 1876 in Lublinitz, Schlesien, geboren. Nachdem ich das Real-Gymnasium zu Tarnowitz in Schlesien mit der Reife für Ober-Sekunda im Jahre 1893 verlassen, wandte ich mich dem Apotheker-Berufe zu. Die pharmazeutische Staatsprüfung bestand ich im Mai 1902 an der Universität Berlin. Vom Winter-Semester 1902/03 bis zum Winter-Semester 1905/06 war ich an der Universität Basel bei der philosophischen Fakultät immatrikuliert und bearbeitete während dieser Zeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe die vorliegende Dissertation. Die Doktorprüfung bestand ich den 2. März 1906.